

Größenverteilung und Zusammensetzung von
Dieselrußpartikeln beim Einsatz von Biodiesel im Vergleich zu
unterschiedlichen Dieselkraftstoffen

Von der Fakultät für Lebenswissenschaften
der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina
zu Braunschweig

zur Erlangung des Grades einer
Doktorin der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

genehmigte

D i s s e r t a t i o n

von Yvonne Ruschel
aus Berlin-Lichtenberg

1. Referentin oder Referent:
2. Referentin oder Referent:
eingereicht am:
mündliche Prüfung (Disputation) am:
Druckjahr

Professor Dr. Jürgen Krah
Professor a.D. Dr. Henning Hopf
04.11.2009
23.04.2010
2010

Vorveröffentlichungen der Dissertation

Teilergebnisse aus dieser Arbeit wurden mit Genehmigung der Fakultät für Lebenswissenschaften, vertreten durch den Mentor der Arbeit, in folgenden Beiträgen vorab veröffentlicht:

Publikationen

Munack, A., Ruschel, Y., Schröder, O., Krah, J. Messung ultrafeiner Partikel im Abgas von Dieselmotoren beim Betrieb mit Biodiesel. Abschlussbericht aus dem Institut für Technologie und Biosystemtechnik der Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft (2007).

Krah, J., Munack, A., Ruschel, Y., Schröder, O. Untersuchungen von Dieselmotoren, RME und deren Mischungen hinsichtlich ihrer Emissionen. Abschlussbericht aus der Hochschule Coburg (2007).

Munack, A., Claußen, M., Bencker, B., Maly, M., Ruschel, Y., Schaak, J., Schröder, O., Wilharm, T., Bünger, J., Krah, J. Präliminäre Untersuchungen zur Herstellung und Emissionsprüfung regenerativer Fischer-Tropsch-Kraftstoffe. Abschlussbericht aus dem Institut für Agrartechnologie und Biosystemtechnik des Johann Heinrich von Thünen-Instituts, Braunschweig (2008).

Krah, J., Knothe, G., Munack, A., Ruschel, Y., Schröder, O., Hallier, E., Westphal, G. and Bünger, J. Comparison of Exhaust Emissions and their Mutagenicity from the Combustion of Biodiesel, Vegetable Oil, Gas-to-Liquid and Petrodiesel Fuels. Fuel 88: 1064-1069 (2009).

Krah, J., Munack, A., Schröder, O., Ruschel, Y., Bünger, J. Ultrafine Particles from a Heavy Duty Diesel Engine Running on Rapeseed Oil Methyl Ester. SAE paper 2009-01-2691

Tagungsbeiträge

Ruschel, Y., Schröder, O., Krah, J., Munack, A. Emissions of Particulate Matter from Diesel Engines: Determination of the Particle Number Concentration in Diesel Engine Exhaust Gas and Emissions of Heavy-Duty Diesel Engines with Focus on Particulate Matter. Im Tagungsband: Particulate Matter in and from Agriculture. Landbauforschung Völkenrode, Sonderheft 308: 99-109 (2007).

Krah, J., Munack, A., Grope, N., Ruschel, Y., Schröder, O., Bünger, J. Emissions, Ultra fine Particles and Health Effects from Exhaust Gas of Heavy-Duty Engines Running on First and Second Generation Alternative Diesels Fuels. Im Tagungsband: 6th International Colloquium Fuels; Technische Akademie Esslingen, 77-89 (2007).

Ruschel, Y., Krah, J. Emissions of ultrafine particles from a Euro-III Engine Running on Biodiesel. Proceedings of the 12. International ETH-Conference on Combustion Generated Nanoparticles. Zürich, Book of Posters (2 S.) and Book of Abstracts (S.32), Zürich (2008).

Ruschel, Y. Größenverteilung und Zusammensetzung von Dieselrußpartikeln beim Einsatz von Biodiesel im Vergleich zu unterschiedlichen Dieseldieselkraftstoffen. Im Tagungsband: Innovative Automobiltechnik: zukunftsweisende Arbeiten von Nachwuchsforschern in der Industrie und an Universitäten. Expert-Verlag Renningen, 1-5 (2009).

Danksagung

Keine Schuld ist dringender, als die, Danke zu sagen. (Marcus Tullius Cicero).

Die vorliegende Arbeit entstand im Zeitraum von März 2005 bis November 2008 am Institut für Agrartechnologie und Biosystemtechnik des Johann Heinrich von Thünen-Instituts. Diese Arbeit wäre ohne Unterstützung in solch kurzer Zeit kaum zu bewältigen gewesen. In erster Linie gilt daher mein Dank den Menschen die mir das Verfassen dieser Arbeit erst ermöglicht haben. Professor Krahle möchte ich danken für die Überlassung des interessanten Themas. Bei Herrn Professor Munack bedanke ich mich an dieser Stelle für die Bereitstellung des Arbeitsplatzes. Durch den großen wissenschaftlichen Freiraum, den er mir die gesamte Zeit über gelassen hatte, war es möglich das überaus interessante Forschungsthema von verschiedenen Gesichtspunkten aus zu untersuchen. Für die finanzielle Förderung durch ein Stipendium danke ich der Union zur Förderung von Oel- und Proteinpflanzen (UFOP). Hierbei möchte ich insbesondere an Herrn Dieter Bockey und Herrn Dr. Norbert Heim meinen tiefen Dank richten.

Bei den Kollegen des Instituts für Biosystemtechnik möchte ich mich für deren gute Zusammenarbeit und Unterstützung sowie die schöne gemeinsame Zeit bedanken.

Dr. Jürgen Bünger von der BGFA gebührt mein großer Dank für die Bestimmung der Mutagenität der zahlreichen Proben.

Herrn Dr. Jürgen Hamann von der TU-Braunschweig danke ich für die Probenuntersuchungen mittels Ionenchromatographie.

Last not least möchte ich Peer Bittner danken, der in all den Jahren die wir zusammen verbracht haben, viel Verständnis aufgebracht hat und in jeder Lebenslage für mich da war und mich unterstützt hat.

Inhaltsverzeichnis

Vorveröffentlichungen der Dissertation	1
Danksagung	3
0 Zusammenfassung	7
1 Einleitung	11
2 Aufgabenstellung	15
3 Stand der Forschung	16
3.1 Bildung und Wirkung relevanter Schadstoffe während der dieselmotorischen Verbrennung	16
3.1.1 Kohlenwasserstoffe (HC)	17
3.1.2 Kohlenmonoxid (CO)	19
3.1.3 Stickoxide (NO _x)	20
3.1.3.1 Stickstoffmonoxid (NO)	21
3.1.3.2 Stickstoffdioxid (NO ₂)	22
3.2 Partikel aus der dieselmotorischen Verbrennung	23
3.2.1 Grundlagen der Partikelbildung	23
3.2.1.1 Entstehung von Dieselruß im Brennraum	23
3.2.1.2 Mechanismen der Dieselrußbildung	25
3.2.1.3 Entstehung von Partikeln während der Verdünnung	29
3.2.2 Partikeleigenschaften	33
3.2.2.1 Gesundheitliche Wirkungen von Dieselrußpartikeln	33
3.2.2.2 Partikelzusammensetzung	36
3.2.3 Messtechnische Erfassung von Dieselrußpartikeln	38
4 Grundlagen der verwendeten Partikelmesstechnik	46
4.1 Aerodynamischer Durchmesser	46
4.2 Berner-Niederdruckimpaktor	50
4.3 Electrical Low Pressure Impactor (ELPI)	53
4.4 Elektrischer Mobilitätsdurchmesser	56
4.5 Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS)	59
4.6 Rasterelektronenmikroskop (REM)	62
5 Versuchsaufbau	64
5.1 Der Mercedes-Benz Motor und das verwendete Testverfahren	64
5.1.1 Aufbau des Emissionsprüfstandes	67
5.1.2 Verwendete Kraftstoffe	69
5.2 Der MAN Motor und die verwendeten Testverfahren	73

5.2.1	Aufbau des Emissionsprüfstandes	75
5.2.2	Verwendete Kraftstoffe	76
5.3	Analysenmethoden für die gesetzlich limitierten Abgaskomponenten	81
5.3.1	Kohlenwasserstoffe (HC)	81
5.3.2	Kohlenmonoxid (CO)	81
5.3.3	Stickoxide (NO _x)	82
5.3.4	Partikelmasse (PM)	83
5.4	Mutagenität der organisch löslichen Partikelfraktion	84
6	Darstellung des analytischen Verfahrens	86
6.1	Untersuchung des Temperatureinflusses auf die Partikelgrößenverteilung	86
6.1.1	Einfluss der Temperatur auf die Partikelgrößenverteilung	93
6.2	Analytische Verfahren zur Partikelcharakterisierung	96
6.2.1	Probenahme des Gesamtpartikulats	96
6.2.2	Probenahme mit dem Berner-Impaktor	97
6.2.3	Bestimmung der SOF	97
6.2.3.1	Auswahl einer geeigneten Extraktionsmethode	97
6.2.3.2	Wahl des internen Stanards	99
6.2.3.3	Auswerteverfahren nach Schaak (2007)	100
6.2.3.4	Analytik der SOF	102
6.2.3.5	Blindwert und Wiederfindungsraten	104
6.2.4	Bestimmung der WSF	107
7	Ergebnisse und Diskussion	108
7.1	Mercedes-Benz Motor	108
7.1.1	Kohlenwasserstoffe (HC)	109
7.1.2	Kohlenmonoxid (CO)	111
7.1.3	Stickoxide (NO _x)	112
7.1.4	Partikelmasse (PM)	114
7.1.5	Partikelgrößenverteilung	115
7.1.5.1	Ergebnisse mit dem ELPI	115
7.1.5.2	Ergebnisse mit dem SMPS	119
7.1.6	Partikelzusammensetzung	128
7.1.6.1	Zusammensetzung des Gesamtpartikulats	129
7.1.6.2	Zusammensetzung in Abhängigkeit verschiedener Größenfraktionen	135
7.1.7	Untersuchung der Morphologie von Partikeln	151
7.1.8	Mutagenität der organisch löslichen Partikelfraktion	165
7.2	MAN Motor	168

7.2.1	Kohlenwasserstoffe (HC)	169
7.2.2	Kohlenmonoxid (CO).....	173
7.2.3	Stickoxide (NO _x)	177
7.2.4	Partikelmasse (PM)	179
7.2.5	Partikelgrößenverteilung	182
7.2.5.1	Ergebnisse mit dem ELPI	183
7.2.5.2	Ergebnisse mit dem SMPS.....	186
7.2.6	Mutagenität der organisch löslichen Partikelfraktion	189
8	Abschließende Betrachtungen zum Design zukünftiger Kraftstoffe	193
9	Glossar.....	203
9.1	Abkürzungen	203
9.2	Formelzeichen und Einheiten.....	205
10	Literatur	207
A	Anhang.....	231
A.1	Kraftstoffanalysen.....	231
A.2	Standards und Kalibriergeraden.....	244
A.2.1	Kalibriergeraden der Anionen in der wasserlöslichen Fraktion	244
A.2.2	Kalibriergeraden der Kraftstoffe und des Schmieröls	246
A.3	REM-Aufnahmen.....	252
A.3.1	RME (ohne Oxidationskatalysator).....	252
A.3.2	RME (mit Oxidationskatalysator).....	253
A.3.3	B5Ult (ohne Oxidationskatalysator).....	255
A.3.4	B5Ult (mit Oxidationskatalysator)	256
A.3.5	Ultimate (ohne Oxidationskatalysator)	258
A.3.6	Ultimate (mit Oxidationskatalysator).....	259
A.3.7	V-Power (ohne Oxidationskatalysator).....	261
A.3.8	V-Power (mit Oxidationskatalysator)	262
A.3.9	DK _{ref} (ohne Oxidationskatalysator)	264
A.3.10	DK _{ref} (mit Oxidationskatalysator)	265

0 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde der Einfluss der Kraftstoffzusammensetzung auf die Partikelemissionen zweier Nutzfahrzeugmotoren der Abgasnormen Euro III und Euro IV untersucht. Es kamen neun Dieselkraftstoffe mit unterschiedlichen Kraftstoffeigenschaften und ein Biodiesel für die differenzierten physikalischen und chemischen Charakterisierungen der emittierten Partikel zum Einsatz.

Die hier vorgestellten Untersuchungen erfolgten im Zeitraum von März 2005 bis November 2008 am Institut für Technologie und Biosystemtechnik an der Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft in Braunschweig (FAL) – seit 01.01.2008 Johann Heinrich von Thünen-Institut (vTI).

An einem Euro III Mercedes-Benz Motor OM 906 LA wurde das Emissionsverhalten in Bezug auf die Partikelemissionen beim Betrieb ohne und mit Oxidationskatalysator studiert. Dazu wurde im 13-Phasen-Test (ESC) der Einfluss des Kraftstoffs auf die Emissionen von Dieselrußpartikeln und deren Zusammensetzung untersucht. Dabei wurden konventioneller mineralischer Referenz-Dieselmkraftstoff (DK_{ref}), Rapsölmethylester (RME), die beiden marktgängigen Premium-Dieselmkraftstoffe Aral Ultimate Diesel (Ultimate) und Shell V-Power Diesel (V-Power) sowie ein Kraftstoffblend aus Aral Ultimate Diesel mit 5% RME-Beimischung (B5Ult) verwendet. Neben der Ermittlung der Gesamtpartikelmasse (PM) erfolgte zudem die Bestimmung der Partikelanzahl- und -größenverteilung der emittierten Dieselrußpartikel. Um einen Gesamteindruck zum Emissionsverhalten der eingesetzten Kraftstoffe zu erhalten, wurden zusätzlich die gesetzlich limitierten Abgaskomponenten Kohlenwasserstoffe (HC), Kohlenmonoxid (CO) und Stickoxide (NO_x) bestimmt.

Durch die Abtrennung flüchtiger Partikelbestandteile von nichtflüchtigen sollten detaillierte Erkenntnisse über die emittierten Dieselrußpartikel und deren Zusammensetzung gewonnen werden. Dieses Vorhaben wurde durch den Einsatz einer beheizbaren Verdünnungsstrecke realisiert, welche für diesen Zweck im Rahmen der vorliegenden Arbeit am vTI entwickelt wurde. Das Verdünnungssystem ermöglichte Messungen innerhalb eines Temperaturfensters von 20 bis 350°C, um somit entsprechend den Empfehlungen der PMP-Gruppe (Particulate Measurement Programme) flüchtige und nichtflüchtige Partikelbestandteile ohne Verluste voneinander zu trennen.

Untersuchungen bezüglich der Zusammensetzung der Dieselrußpartikel wurden sowohl am Gesamtpartikelat als auch in Abhängigkeit verschiedener Größenklassen durchgeführt. Dazu wurde für die Auftrennung des Partikulats ein zehnstufiger Berner-Impaktor verwendet. Für die Ermittlung der Zusammensetzung des Partikulats wurde im Rahmen

der Arbeit eine Extraktionsmethode entwickelt, die eine Abtrennung der organisch löslichen Partikelfraktion (SOF) und nachfolgend die Abtrennung der wasserlöslichen Partikelfraktionen (WSF) ermöglichte. Sowohl die SOF als auch die WSF wurden anschließend weitergehenden chemischen Analysen unterzogen. Mittels Gaschromatographie erfolgte die Bestimmung der Anteile an Schmieröl und unverbranntem Kraftstoff an der SOF. Des Weiteren wurden an einem Ionenchromatographen Elementaranalysen der WSF durchgeführt. Zudem erfolgten Mutagenitätsuntersuchungen am Gesamtpartikulat. REM-Aufnahmen von Dieselrußpartikeln in Abhängigkeit der Größenklassen brachten Erkenntnisse zu Form und Aussehen der in ausgewählten Betriebspunkten emittierten Dieselrußpartikel.

Bei den Messungen der gesetzlich limitierten Emissionen war mit Ausnahme der NO_x -Emissionen ein deutlicher Vorteil für RME im Vergleich zu den anderen Kraftstoffen zu erkennen. Durch den Einsatz eines Oxidationskatalysators konnten die Emissionen zum Teil drastisch reduziert werden. So wurden bei den Emissionen der Gesamtkohlenwasserstoffe Minderungen von 90% nachgewiesen. Bei den Messungen der Partikelmasse ergaben sich für alle fünf am Mercedes-Benz Motor untersuchte Kraftstoffe nach dem Oxidationskatalysator um bis zu 30% niedrigere Emissionen.

Bei den Messungen der gesetzlich nicht-limitierten Emissionen wurden für RME im Vergleich zu den anderen Kraftstoffen durchweg Vorteile festgestellt. Die Messungen der Partikelanzahlverteilung ergaben über den gesamten Messbereich für RME die geringsten Emissionen. Die vier Kraftstoffe B5Ult, Ultimate, V-Power und DK_{ref} wiesen untereinander keine signifikanten Unterschiede bezüglich ihrer Partikelgrößenverteilungen auf.

Ein ähnliches Emissionsverhalten wurde bei den Untersuchungen der Partikelgrößenverteilung beim Einsatz der beheizbaren Verdünnungsstrecke beobachtet. Während bei den Messungen ohne beheizbare Verdünnungsstrecke analog zu den Ergebnissen früherer Studien erhöhte Anzahlwerte im Partikelgrößenbereich von 10 bis 20 nm (elektrischer Mobilitätsdurchmesser) beobachtet wurden, konnte die Zahl dieser Nukleationspartikel durch den Einsatz der heißen Verdünnung abgesenkt werden. Diese Absenkung war mit einer Erniedrigung der Partikelanzahl im genannten Bereich um den Faktor 10 am stärksten bei RME ausgeprägt.

Den gleichen Effekt auf die Partikelgrößenverteilung - insbesondere bei RME - hatte auch der Oxidationskatalysator. Nach dem Oxidationskatalysator traten die zuvor beobachteten Nukleationspartikel nicht mehr auf. Eine Erklärung für die Ergebnisse dieser Untersuchungen konnten durch die Resultate der Partikelzusammensetzung erbracht werden. Dabei wurde sowohl am Gesamtpartikulat als auch in Abhängigkeit verschiedener Größenfraktionen für RME ein im Vergleich zu den anderen untersuchten Kraftstoffen erhöh-

ter Anteil an unverbranntem Kraftstoff an den Partikeln nachgewiesen. In der Partikelgrößenfraktion von 15 bis 30 nm konnte für RME festgestellt werden, dass diese Fraktion ausschließlich aus SOF bestand, die zu 64% auf unverbrannten Kraftstoff und 36% auf Schmieröl zurückgeführt wurde. Die vier anderen Dieselmotorkraftstoffe wiesen in dieser Größenfraktion neben der SOF Anteile an WSF und unlösliche Partikelbestandteile (größtenteils Ruß) auf.

Ausgehend von diesen Ergebnissen konnte der Schluss gezogen werden, dass es sich bei den Partikeln im Nukleationsbereich, die beim Betrieb mit RME beobachtet wurden, vermutlich vorwiegend um Tröpfchen aus unverbranntem Kraftstoff handelt, die durch den Einsatz der heißen Verdünnung bzw. des Oxidationskatalysators reduziert wurden.

Die Untersuchungen mit dem REM lieferten interessante Einblicke in die Partikelstruktur. Es konnten in Abhängigkeit von der untersuchten Partikelgröße, dem verwendeten Kraftstoff und den angefahrenen Betriebspunkten sowie bei Verwendung eines Oxidationskatalysators unterschiedliche Erscheinungsbilder beobachtet werden. Partikel im unteren Größenbereich von 28 bis 264 nm (aerodynamischer Durchmesser) wiesen ein annähernd kugelförmiges und kompaktes Erscheinungsbild auf, während für Partikel größer 264 nm einzelne Primärpartikel erkennbar waren, die sich zu lockeren und stark verzweigten Agglomeratstrukturen zusammengelagert haben. Beim Betrieb mit RME resultierte eine im Vergleich zu den übrigen Kraftstoffen wesentlich dichtere Partikelstruktur im unteren Größenbereich, die bei Verwendung des Oxidationskatalysators nicht mehr zu beobachten war. Die Betriebspunkte hatten ebenfalls einen Einfluss auf das Partikelerscheinungsbild. Dabei waren Partikel aus dem Leerlauf im Vergleich zum Vollastbetrieb durch eine kompaktere Struktur charakterisiert, die durch den Anteil an flüchtigen Substanzen bedingt ist.

Das Niveau der Mutagenität war für die untersuchten Kraftstoffe insgesamt niedrig, durch den Oxidationskatalysator konnte es weiter abgesenkt werden. Besonders effektiv war diese Erniedrigung bei den Kondensaten der Gasphase. Auffällige Unterschiede hinsichtlich der Mutagenitäten konnten zwischen den einzelnen Kraftstoffen nicht festgestellt werden.

Zusätzlich zu den Messungen am Euro III-Motor wurden an einem modernen Euro IV-Nutzfahrzeugmotor der Firma MAN neben den Kraftstoffen DK_{ref} und RME vier synthetische Dieselmotorkraftstoffe auf ihr Emissionsverhalten untersucht. Diese vier Synthesekraftstoffe wurden vom Clausthaler Umwelttechnik-Institut GmbH (Cutec) bereitgestellt und unterschieden sich im Wesentlichen hinsichtlich ihrer Olefin- und Paraffingehalte. Einer dieser Kraftstoffe wies einen hohen Paraffingehalt im Kettenlängenbereich C₁₁ bis C₁₅ auf (Cutec 1). Ein zweiter Kraftstoff zeichnete sich durch einen ausgeglichenen Paraffingehalt im

Kettenlängenbereich zwischen C_{11} bis C_{15} sowie C_{16} bis C_{22} (Cutec 2) aus. Der Kraftstoff Cutec 3 wurde durch einen hohen Paraffingehalt im Bereich C_{16} bis C_{22} charakterisiert und Cutec 4 wies einen niedrigeren Paraffin- jedoch hohen Olefinanteil im Kraftstoff auf. Durch die vier verschiedenen Kraftstoffformulierungen sollte der Einfluss des Kraftstoffdesigns auf das Emissionsverhalten an modernen Motoren untersucht werden.

Im ESC-Test wurden zum einen die gesetzlich limitierten Abgaskomponenten und die Partikelanzahl- und -größenverteilung bestimmt. Zum anderen wurden zusätzlich zum ESC-Test Versuche im transienten Test (ETC) gefahren, bei denen neben den limitierten gasförmigen Komponenten die Partikelanzahlverteilung sowie das mutagene Potenzial der emittierten Partikel ermittelt wurden.

Bei den Untersuchungen konnten die gemessenen Emissionen direkt mit den Kraftstoffformulierungen in Zusammenhang gebracht werden. Mit allen vier verwendeten Cutec-Kraftstoffen wurden die gesetzlichen Vorgaben bezüglich der Emissionen eingehalten, während dies für die Kraftstoffe RME und DK_{ref} nicht immer möglich war. Die niedrigsten HC- und CO-Emissionen wurden beim Betrieb mit Cutec 3 gemessen, während die höchsten Werte in den Emissionen für den Kraftstoff Cutec 4 registriert wurden. Analog dazu wurden in den NO_x -Emissionen niedrigere Werte für Cutec 3 im Vergleich zu Cutec 4, der ein ähnliches Emissionsverhalten wie DK_{ref} zeigte, erhalten. Ähnlich wie bei den Untersuchungen am Mercedes-Benz Motor wurden auch am MAN Motor beim Betrieb mit RME NO_x -Werte gemessen, die über dem gesetzlich zugelassenen Grenzwert lagen.

Bei den PM-Emissionen war der zuvor am OM 906 LA beobachtete Vorteil von RME im Vergleich zu den fossilen Kraftstoffen nicht mehr präsent. Signifikante Unterschiede zu den vier synthetischen Dieselmotorkraftstoffen konnten nicht festgestellt werden. Dagegen wurde der Euro IV-Grenzwert beim Betrieb mit DK_{ref} deutlich überschritten. Bei den Messungen der limitierten Abgaskomponenten konnte somit gezeigt werden, dass es durch ein gezieltes Design des Kraftstoffs möglich ist, den Partikel- NO_x -Tradeoff zu entschärfen, welcher bei einer Reduktion der Partikelemissionen durch eine Temperaturerhöhung im Brennraum zugleich eine Erhöhung der Stickoxidemissionen erkauft. Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass durch eine gezielte Veränderung in den Kraftstoffformulierungen Reduktionen in den gesetzlich limitierten Emissionen möglich sind.

Bei den nicht-limitierten Emissionen zeigte sich wie bereits am OM 906 der Vorteil von RME gegenüber den anderen Kraftstoffen. In den Partikelanzahl- und -größenverteilungen wurden beim Betrieb mit RME um Faktor 5 niedrigere Emissionen gemessen im Vergleich zu den übrigen Dieselmotorkraftstoffen, die untereinander ein ähnliches Emissionsverhalten zeigten. Das mutagene Potenzial der Kondensate und der Partikulate war für alle sechs Kraftstoffe sehr niedrig. Signifikante Unterschiede zwischen den einzelnen

Kraftstoffen konnten nicht festgestellt werden. Im direkten Vergleich zwischen den beiden eingesetzten Motoren konnte jedoch beobachtet werden, dass die Mutagenitäten der Proben vom MAN Motor um etwa die Hälfte niedriger lagen als diejenigen der Proben vom Mercedes-Benz Motor.

Die für die neun verschiedenen Kraftstoffe am Mercedes-Benz Motor wie auch am MAN Motor erzielten Ergebnisse haben letztendlich zu den abschließenden Betrachtungen bezüglich des Designs zukünftiger Kraftstoffe geführt. Durch eine gezielte Kraftstoffformulierung soll dazu beigetragen werden, niedrigere Gesamtemissionen zu erzielen und zudem Möglichkeiten aufzuzeigen, die Partikelemissionen über den Kraftstoff zu reduzieren und dadurch auch künftige Emissionsgesetzgebungen erfüllen zu können.

1 Einleitung

Die heutige Gesellschaft ist geprägt durch das Streben nach Mobilität und Flexibilität. Damit verbunden ist eine stetige Zunahme des Verkehrsaufkommens weltweit. Der Dieselmotor ist aufgrund seiner hohen Effizienz und Zuverlässigkeit mit einem Anteil von 92% nach wie vor das dominierende Antriebskonzept im Bereich der Nutzfahrzeuge (Kraftfahrtbundesamt, 2006). Nach Einschätzungen der Robert Bosch GmbH ist auch bei den PKW und leichten Nutzfahrzeugen eine weltweite Zunahme des Dieselmotoranteils zu verzeichnen. Schon heute ist jeder zweite neu zugelassene PKW in Europa mit Dieselantrieb ausgestattet (Bosch, 2008).

Kehrseite dieses zunehmenden Verkehrsaufkommens sind zunehmende Umwelt- und Luftverschmutzungen, die zu einer weltweiten Verschärfung der Abgasgrenzwerte besonders für schwere Nutzfahrzeuge führen. Insbesondere die Partikel- und Stickoxidemissionen müssen in den nächsten Jahren drastisch reduziert werden (Zikoridse und Hofmann, 2006). Hauptverursacher der Partikel- und Stickstoffoxidbelastung in städtischen Bereichen ist der Straßenverkehr, wobei vorrangig LKW und Busse mit Dieselmotoren und nachrangig PKW mit Ottomotoren zur Belastung beitragen. Im Verkehrssektor tragen größtenteils Dieselmotoren zur Feinstaubemission im Straßenverkehr bei, wobei die Feinstaubbelastung hier zu über 70% durch schwere Nutzfahrzeuge erzeugt wird. Ausgehend vom derzeitigen Kenntnisstand ist auch der Staubaufwirbelung im Straßenverkehr mit 30% ein relevanter Beitrag zuzuordnen. Die Aufwirbelung von Straßenstaub verursacht demnach höhere PM_{10} -Emissionen als die Dieselmotoren- und Abriebprozesse im Straßenverkehr und führt möglicherweise auch zu bedeutenden $PM_{2,5}$ -Emissionen. Hierzu liegen allerdings nur wenige Messdaten vor (DIN, 2006).

Die Partikelemission ist in den letzten Jahren zunehmend in das Interesse der breiten Öffentlichkeit gerückt. Die Überschreitung der Grenzwerte für die Partikelemissionen besonders in den großen Städten sowie die Gesundheitsgefahren insbesondere durch Fein- und Ultrafeinpartikel haben zu einer breiten Diskussion und Forderung nach einer drastischen Reduzierung geführt. Im Hinblick auf die Bewertung von Partikeln geraten insbesondere die feinen und ultrafeinen Partikel immer mehr in den Mittelpunkt aktueller Diskussionen. Neben neuen Erkenntnissen zu den gesundheitlichen Wirkungen führten Überschreitungen der EU-Grenzwerte für Feinstaub in mehreren deutschen Städten zu einem vermehrten Interesse (Umweltbundesamt, 2005a). So kam es beispielsweise 2007 an 34 der insgesamt 415 Messstationen an mehr als 35 Tagen zu einer Überschreitung des zulässigen Grenzwertes von $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$. An einer Messstation wurde zudem der zulässige Jahresgrenzwert von $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ nicht eingehalten (Umweltbundesamt, 2008).

Ein großer Teil der gesamten Wirkungen der Luftverschmutzung ist der Staubbelastung zuzuschreiben. Dabei kann es zu einer vorübergehenden Beeinträchtigung der Atemwege, zu vermehrten Krankenhausaufnahmen sowie zu einer Zunahme der Sterblichkeit aufgrund von Atemwegserkrankungen und Herz-Kreislauf-Problemen kommen. Ergebnisse aus epidemiologischen Studien haben eine annähernd lineare Expositions-Wirkungs-Beziehung ergeben (Umweltbundesamt 2005a; Wichmann, 2003). Somit tragen nicht nur die Konzentrationsspitzen, sondern auch geringere Konzentrationen zu den Wirkungen bei. Es ist daher notwendig, dass nicht nur die Spitzenbelastungen vermindert werden, sondern vor allem die durchschnittliche Belastung (Umweltbundesamt, 2005a).

Aufgrund dessen wurde - ausgehend von den Empfehlungen des UN/ECE Particulate Matter Programme (PMP) - im Juli 2008 die EU-Richtlinie 692/2008 verabschiedet, die ab 2009 für Euro 5 und Euro 6 zusätzlich zur Partikelmasse eine Begrenzung der Partikelanzahlemission auf 5×10^{11} Partikel/km für leichte Dieselfahrzeuge vorsieht. Eine entsprechende Regulierung für schwere Diesel-Nutzfahrzeuge ist für einen späteren Zeitpunkt vorgesehen, sobald die Untersuchungen des UN/ECE Particulate Matter Programme abgeschlossen sind und Ergebnisse (voraussichtlich 2010) vorliegen (Bernemyr, 2008).

Die geforderten Emissionsminderungen für Dieselmotoren stellen eine technologische Herausforderung dar, die zum einen durch Kfz-technische Maßnahmen wie innermotorische Veränderungen und Abgasnachbehandlungssystem erreicht werden können. Zum anderen liefern aber auch innovative emissionsmindernde Kraftstoffe als Primärmaßnahme einen wichtigen Beitrag zur Umweltentlastung. Geeignete verbesserte Kraftstoffqualitäten sind auch die Voraussetzung, um fortschrittliche Abgas- und Verbrauchsminde- rungstechnologien einsetzen zu können und somit die Schadstoffemissionen von moder-

nen Fahrzeugen zu verringern oder gar vollständig zu eliminieren (Umweltbundesamt, 2000).

Neben der Weiterentwicklung und der Qualitätssicherung konventioneller Kraftstoffe treten immer stärker auch andere Kraftstoffe in den Blickpunkt der Öffentlichkeit. Gründe für die Suche nach Alternativen sind vor allem die begrenzten Rohölvorkommen, aber auch die Umweltbelastungen und Klimabeeinträchtigungen, die bei der Verbrennung von Mineralölprodukten und ihren Zusätzen auftreten. Deshalb wird nach alternativen Kraftstoffen geforscht, die das Angebot der herkömmlichen Kraftstoffe aus Benzin und Diesel ergänzen oder längerfristig ersetzen können (Umweltbundesamt, 2006). Vor diesem Hintergrund finden derzeit synthetische Kraftstoffe, hergestellt aus gasförmigen oder festen Rohstoffen, sowie aus Biomasse hergestellte Kraftstoffe große Bedeutung (Schaub, 2006).

Die auf Basis des Fischer-Tropsch-Verfahrens hergestellten synthetischen Kraftstoffe, ausgehend von Biomasse - sogenannte BTL-Kraftstoffe (Biomass-to-Liquid) - oder aus Erdgas hergestellte GTL-Kraftstoffe (Gas-to-Liquid), sind schwefel- und aromatenfrei und aufgrund ihres Verbrennungsverhaltens geeignete Treibstoffe heutiger und zukünftiger Dieselmotoren. In der aktuellen Literatur wird über niedrigere Schadstoffemissionen beim Betrieb mit GTL-Kraftstoffen berichtet (Schaberg et al., 2002; Szybist et al., 2005; Larsson und Denbratt, 2007). Ein weiterer positiver Aspekt dieser alternativen Kraftstoffe ist, dass sie unbegrenzt mit konventionellem Diesel mischbar sind und nicht den aus Qualitätsgründen eingeführten Beimischungsbegrenzungen der Biotreibstoffe der ersten Generation, zu denen auch Biodiesel gehört, unterliegen (Plass und Reimelt, 2007).

Während die synthetischen Kraftstoffe aufgrund fehlender Produktionskapazitäten noch nicht in größeren Mengen verfügbar sind, sind die aus pflanzlichen Ölen gewonnenen Biodiesel (in Deutschland überwiegend Rapsölmethylester, RME) bereits am Kraftstoffmarkt etabliert. RME wird durch Veresterung von Rapsöl mit Methanol gewonnen. Die Einführung der Ökosteuer im Jahr 2000 löste die erste Biodieselnachfrage und nachfolgend einen Investitionsboom aus, bei der der Biodiesel aufgrund seiner Steuerbefreiung als Gewinner hervorging. Mit der Verabschiedung der von der EU erlassenen Richtlinie zur „Förderung der Verwendung von Biokraftstoffen oder anderen erneuerbaren Kraftstoffen im Verkehrssektor“ (EU-Richtlinie 2003/30/EG vom 08.05.2003) wurde zum einen Handlungsdruck vorgegeben, Biokraftstoffe zu einem strategischen Element der Kraftstoffversorgung auf Basis der Mengenziele zu entwickeln. Zum anderen wurde ein Ermächtigungsspielraum zur Steuerbegünstigung von Biokraftstoffen auf nationaler Ebene festgelegt (Bockey, 2006). In dieser Richtlinie wird vorgesehen, dass die Mitgliedstaaten bis zum 31.12.2010 einen Mindestanteil an Biokraftstoffen und anderen erneuerbaren

Kraftstoffen von 5,75% (bezogen auf Otto- und Diesekraftstoffe im Verkehrssektor) sicherstellen (Amtsblatt der Europäischen Union 2003; Hofmann et al., 2006). Darüber hinaus haben sich die deutsche Automobilindustrie, die Politik sowie die Mineralöl- und Biokraftstoffindustrie darauf verständigt, den Anteil an Biokraftstoffen weiter auszubauen. Die derzeit zulässige Biodieselbeimischung soll von derzeitig fünf Prozent auf sieben Prozent angehoben werden. Parallel dazu ist eine Beimischung von hydrierten Pflanzenölen vorgesehen, so dass im Dieselsegment insgesamt eine Biokraftstoffbeimischung von zehn Prozent erreicht wird (Roadmap Biokraftstoffe, 2007).

Ähnlich wie bei den synthetischen Kraftstoffen wurde über niedrigere Schadstoffemissionen beim Betrieb mit dem schwefel- und aromatenfreien RME berichtet. In verschiedenen Studien ist mit Ausnahme der Stickoxide ein Emissionsminderungspotenzial von RME nachgewiesen worden, die mit dem im Vergleich zu konventionellem Diesekraftstoff hohen Sauerstoffgehalt von mehr als 10 Gew.-% und den dadurch niedrigeren Kohlenstoffgehalt begründet wurde (Senatore et al., 2000; Hofmann et al., 2007; Larsson und Denbratt, 2007). Insbesondere durch die niedrigen Partikelemissionen bezogen auf die Gesamtpartikelmasse stellt RME eine Möglichkeit dar, durch Umstellung auf alternative Kraftstoffe Emissionsminderungen zu erzielen (Kalligeros et al., 2003; Hofmann et al., 2007; Larsson und Denbratt, 2007; Myo, 2008).

2 Aufgabenstellung

Maßgeblich für die Aufgabenstellung der hier vorliegenden Arbeit sind Ergebnisse früherer Untersuchungen bezüglich des Emissionsverhaltens von RME im Vergleich mit anderen Kraftstoffen. Hierbei wurde für RME stets ein höherer Ausstoß an Partikeln im Nukleationsbereich von 10 bis 30 nm festgestellt, während dies für andere untersuchte Kraftstoffe nicht so gravierend war (Munack et al., 2003; Kaufmann, 2004; Krahel et al., 2004; Munack et al., 2005). Da diese ultrafeinen Partikel im Verdacht stehen, von hoher Gesundheitsrelevanz zu sein, ist es wichtig, einen Beitrag zur aktuellen Datenlage bezüglich der chemischen Natur dieser ultrafeinen Partikel zu liefern, um damit andere Forschungsdisziplinen, z.B. Arbeitsmedizinern, bei der Abschätzung zu den gesundheitlichen Wirkungen von Dieselmotoremissionen zu unterstützen.

Im Rahmen dieser Arbeit sollen hierbei Erkenntnisse zu Umfang und Zusammensetzung der Partikelemissionen eines Euro III-Nutzfahrzeugmotors beim Betrieb ohne und mit Oxidationskatalysator generiert werden. Der Schwerpunkt dieser Untersuchungen liegt dabei auf der differenzierten physikalischen und chemischen Charakterisierung der Partikelemissionen bei Verwendung von RME, zwei marktgängigen Premium-Dieselmotorkraftstoffen, konventionellem fossilem Referenz-Dieselmotorkraftstoff (DK_{ref}) sowie einem Kraftstoffblend mit einem Massenanteil von 5% RME, gemäß der EU-Richtlinie 2003/30/EG.

Des Weiteren sollen an einem modernen Nutzfahrzeugmotor gemäß der Abgasnorm Euro IV neben RME und DK_{ref} zusätzlich vier synthetische Dieselmotorkraftstoffe mit unterschiedlichen Kraftstoffformulierungen im Hinblick auf die Partikelemissionen untersucht werden. Dabei soll das Emissionsminderungspotenzial moderner Kraftstoffe bezüglich der Partikelemissionen und ihrer mutagenen Wirkungen bestimmt werden.

Um Aussagen zur Gesamtemissionssituation der verschiedenen Kraftstoffe in Abhängigkeit von den Kraftstoffeigenschaften treffen zu können, sollen neben den im Vordergrund der Untersuchungen stehenden Partikeluntersuchungen zusätzlich die gesetzlich limitierten Abgaskomponenten Kohlenwasserstoffe, Kohlenmonoxid, Stickoxide sowie die Partikelmasse mit bestimmt werden.

3 Stand der Forschung

3.1 Bildung und Wirkung relevanter Schadstoffe während der dieselmotorischen Verbrennung

Bei der vollständigen stöchiometrischen Verbrennung eines ausschließlich aus Kohlenstoff und Wasserstoff zusammengesetzten Kraftstoffs enthält das Abgas im Idealfall, d.h. ohne Bildung von Nebenprodukten, die Komponenten Sauerstoff (O_2), Stickstoff (N_2), Kohlendioxid (CO_2) und Wasserdampf (H_2O).

Bei der realen Verbrennung hingegen liegen neben diesen Bestandteilen im Motorabgas auch Kohlenmonoxid (CO), unverbrannte Kohlenwasserstoffe (HC) und Partikel als Produkte einer unvollständigen Verbrennung vor. Des Weiteren entstehen infolge von Sekundärreaktionen von Sauerstoff mit dem in der Verbrennungsluft vorliegenden Stickstoff Stickstoffoxide (NO_x).

Die Bildung von CO, HC und NO_x ist in erster Linie vom örtlichen Luftverhältnis λ und der damit verbundenen Verbrennungstemperatur abhängig. Während CO und HC als Produkte der unvollständigen Verbrennung bei fetten Gemischen ($\lambda < 1$) ansteigen, wird die NO_x -Bildung bei hohen Temperaturen durch ein ausreichendes Sauerstoffangebot begünstigt ($\lambda \approx 1,1$) (Merker et al., 2004).

Charakteristisch für den Dieselmotor sind die im Vergleich zum Ottomotor etwa ein Fünftel niedrigeren Rohemissionen, d.h. vor dem Katalysator, von HC und CO. Beim Dieselmotor stellen neben den Stickoxiden auch die Partikelemissionen eine kritische Größe dar, während beim Ottomotor das CO die dominierende Schadstoffkomponente darstellt (Merker et al., 2004).

Das den Dieselmotor verlassende Abgas besteht zu über 99,7% aus den Substanzen Stickstoff, Kohlendioxid, Wasser und Sauerstoff. Neben diesen vier Komponenten der vollständigen Verbrennung besteht das Abgas zu 0,3% (Stand Euro III) aus den Schadstoffen NO_x , CO, HC und Partikel (MAN-Nutzfahrzeuggruppe, 2004). Im Gegensatz zu diesen Abgaskomponenten wird das am Treibhauseffekt mitverantwortliche CO_2 nicht als Schadstoff im Sinne einer Abgasverunreinigung angesehen, da es als Endprodukt der vollständigen Oxidation eines Kohlenwasserstoffs im Abgas enthalten ist. Eine Reduktion von CO_2 im Abgas ist lediglich durch eine Verbrauchsreduzierung oder eine Veränderung des Kraftstoffdesigns zu erreichen, wobei der Kraftstoff einen geringeren Kohlenstoffanteil aufweisen müsste (Merker et al., 2004).

Durch die zunehmende Verschärfung der Abgasgrenzwerte für Nutzfahrzeugmotoren emittieren Motoren, die die Vorgaben von Euro IV erfüllen, nur noch 0,15% Schadstoffe

bezogen auf die Gesamtmasse des Rohabgases (ÖVK, 2005). In Abbildung 3-1 sind exemplarisch die Abgaszusammensetzungen für Euro III- und Euro IV-Dieselmotoren wiedergegeben.

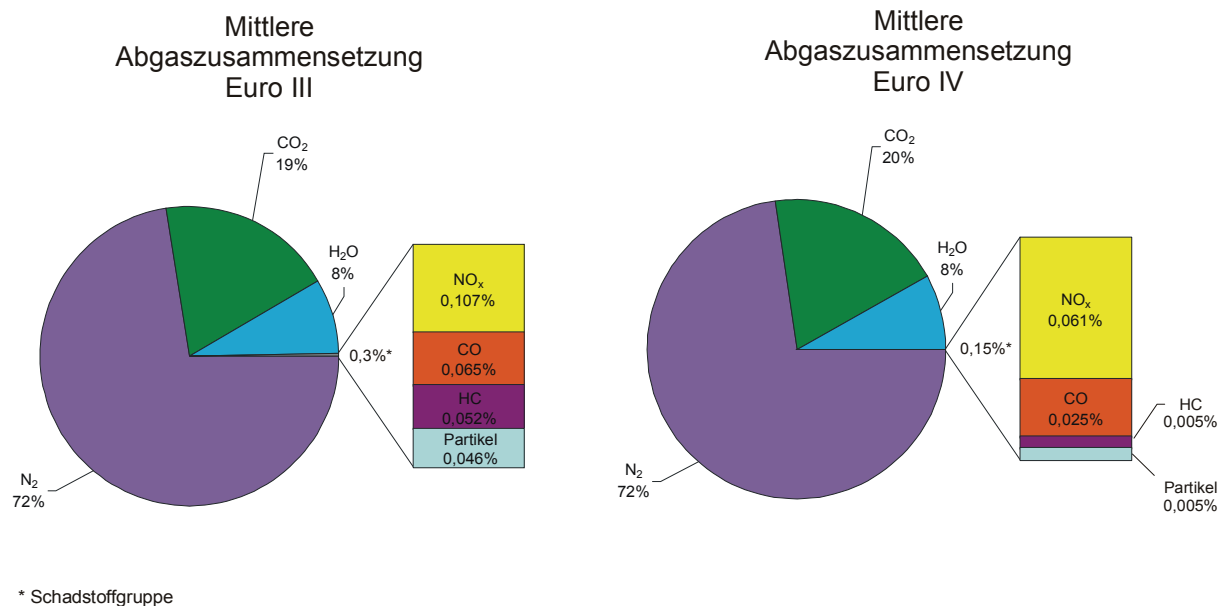


Abbildung 3-1: Mittlere Abgaszusammensetzung für Euro III- und Euro IV-Dieselmotoren (MAN-Nutzfahrzeuggruppe, 2004; ÖVK, 2005).

Aufgrund ihrer unmittelbaren toxischen Wirkung und deren Einfluss auf das Klima unterliegen die in der Gruppe Schadstoffe zusammengefassten Abgaskomponenten einer gesetzlichen Limitierung.

So können die einzelnen Schadstoffe für sich genommen eine direkte Wirkung hervorrufen, jedoch auch in Kombination einen Einfluss auf die Gesundheit bedingen, wie beispielsweise bei der Bildung von Ozon oder bei der Wirkung von Partikeln, sowie das Klima beeinflussen (SRU, 2005).

Auf die Wirkung und Bildung dieser limitierten Schadstoffe soll im Einzelnen eingegangen werden.

3.1.1 Kohlenwasserstoffe (HC)

Unter dem Begriff der Kohlenwasserstoffe werden bei der Emissionsmessung gesättigte, ungesättigte und aromatische Kohlenwasserstoffe sowie Aldehyde und Ketone zusammengefasst.

Durch die Vielzahl der Substanzen die zu dieser Stoffklasse zählen, ist keine einfache Aussage zur direkten Wirkung auf den Menschen möglich. Kohlenwasserstoffe können zum einen toxikologisch wenig relevant sein (z.B. Alkane oder Alkene). Da sie allerdings in Gegenwart von Stickoxiden und flüchtigen organischen Verbindungen ohne Methan, den sogenannten NMVOC (non-methane volatile organic compounds) sowie unter Einwirkung von Sonnenstrahlung an der Bildung von troposphärischen Photooxidantien wie Ozon, Peroxyacetylnitrat oder Salpetersäure beteiligt sind, sind sie in ihrer Auswirkung auf Mensch und Umwelt jedoch nicht zu vernachlässigen (Breuer, 1989; Riedel, 1999; Atkinson, 2000). Abbildung 3-2 stellt schematisch die Bildung von Ozon in Gegenwart von NO_x und NMVOC dar.

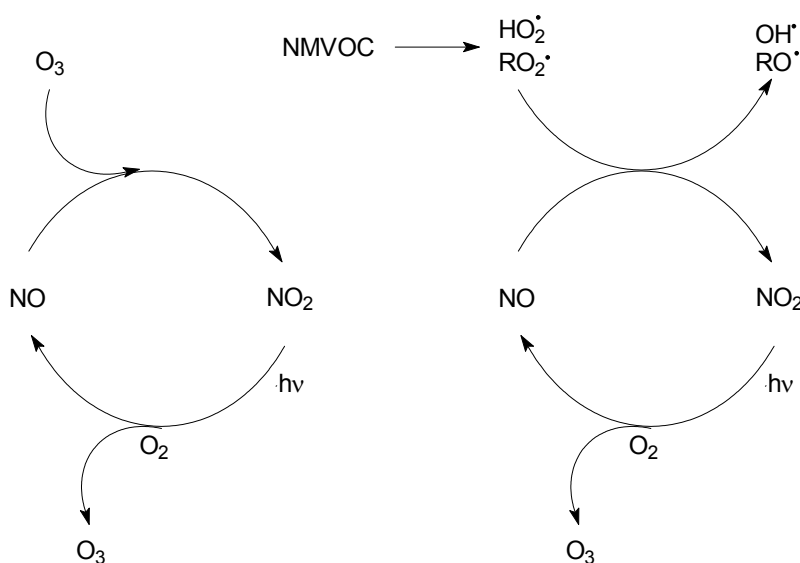


Abbildung 3-2: Bildung von Ozon in Gegenwart von NO_x und NMVOC (Atkinson, 2000).

Ozon, das konzentrationsmäßig wichtigste Photooxidans, trägt als Treibhausgas nicht nur zur globalen Erderwärmung bei, sondern kann auch zu Schädigungen der Atemwege führen (Holleman und Wiberg, 1995). Aus diesem Grund sind die NMVOC in ihren Auswirkungen auf Mensch und Umwelt nicht zu vernachlässigen (Breuer, 1989; Riedel, 1999). Epidemiologische Studien zu Kurz- und Langzeiteffekten bestätigen einen Zusammenhang zwischen der Ozon-Konzentration und Einschränkung der Lungenfunktion sowie Entzündungsreaktionen in der Lunge. Andere Atemwegserkrankungen wie zum Beispiel Asthma sind dagegen mit der Kombination mehrerer Umweltschadstoffe, die zusammen mit Ozon auftreten (wie zum Beispiel NO_2 und Partikeln) assoziiert. Dies spricht für ein Zusammenwirken verschiedener Umweltkomponenten bei der Entwicklung von chroni-

schen Atemwegserkrankungen und bei der festgestellten erhöhten Mortalität bei sogenannten Sommersmog-Situationen (Bock et al., 1998).

Zum anderen beinhaltet die Stoffklasse der Kohlenwasserstoffe aber auch kanzerogene Substanzen wie z.B. die Gruppe der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK). Diese Stoffklasse ist von Bedeutung bei der Beurteilung der toxikologischen Wirkung von Dieselmotoremissionen (Health Effects Institute, 1995; Rosenkranz, 1996).

Kohlenwasserstoffe im Motorenabgas stammen aus Bereichen im Verbrennungsgemisch, die von der Verbrennung nicht oder nur unvollständig erfasst wurden. Die Verbrennung im Motor erfolgt in einer sogenannten Diffusionsflamme. Der zur Verbrennung benötigte Sauerstoff sowie alle anderen Luftanteile diffundieren dabei über den Flammenrand in die Flamme hinein. Die Flamme wird zum Flammenkern hin schlechter mit Sauerstoff versorgt, mit der Folge, dass der Brennstoff nur zum Teil verbrannt wird. Aufgrund der Inhomogenität des Gemisches ergeben sich bei der dieselmotorischen Verbrennung Zonen mit sehr hohem Luftüberschuss. In diesen Bereichen kommt es zu einer starken Absenkung der lokalen Verbrennungstemperatur. Die Reaktionsgeschwindigkeit geht zurück und führt örtlich zum Erlöschen der Verbrennung, dem sogenannten *flame quenching* (Pischinger, 1995). Ist die Wärmeabfuhr in Wandnähe so groß, dass die Flamme verlöscht, kommt es zu HC-Emissionen, dies wird als *Quench-Effekt* bezeichnet (Schmidt, 1989).

Darüber hinaus kann auch die Diffusionsflamme erlöschen, wenn Druck und Temperatur während der Expansion zu stark abfallen. Die Ablösung des Wandfilms aus unverbrannten Kohlenwasserstoffen des Kraftstoffs und des Schmieröls und seine anschließende Beförderung in den Auspuff sind ebenfalls HC-Quellen.

Bezüglich der NMVOC konnten zwischen 1990 bis 2005 im Straßenverkehr Emissionsminderungen von 89% erreicht werden, sodass der Straßenverkehr nur noch 11% der Gesamtemissionen verursacht (Umweltbundesamt, 2005b). Die weitere geplante Absenkung der PKW und LKW-Emissionsgrenzwerte für flüchtige Kohlenwasserstoffe lässt eine zusätzliche Minderung dieser Emissionen erwarten. Daher sollte der Fokus der Emissionsminderung bei den Schadstoffen NO_x und Feinstaub liegen (SRU, 2005).

3.1.2 Kohlenmonoxid (CO)

Kohlenmonoxid entsteht durch unvollständige Verbrennung von Kraftstoff. Neben diesen motorischen Prozessen sind aber auch Verbrennungsprozesse in Haushalt und Industrie, die Oxidation von Methan in der Troposphäre sowie der Abbau von Chlorophyll als Emissionsquellen zu nennen. CO wird in der Atmosphäre ständig zu CO₂ oxidiert oder durch Bodenbakterien eliminiert. Die mittlere Verweildauer in der Troposphäre ist kürzer als ein

halbes Jahr. Durch den hohen Umsatz von CO in der Atmosphäre liegt die Hauptgefahr weniger im globalen als im lokalen Bereich und besonders in geschlossenen Räumen. Kohlenmonoxid ist ein farb- und geruchloses Gas und bindet sich um den Faktor 250 stärker an das Hämoglobin als Sauerstoff und verhindert somit die lebensnotwendige Sauerstoffadsorption. Die Folge ist eine stark verminderte Sauerstoffversorgung der Zellen. Bei erhöhten CO-Konzentrationen in der Atemluft kommt es zu Erstickungserscheinungen, die im Extremfall bis hin zum Tod führen können. Akute Vergiftungen treten ab 2000 ppm, subakute schon ab 500 ppm CO auf (Marquardt und Schäfer, 1994). Der MAK-Wert, der 2004 festgelegt wurde, beträgt 35 mg/m³ (MAK-Liste, 2004).

Die Kohlenmonoxidbildung wird stark durch das Verbrennungsluftverhältnis λ beeinflusst. Das mittlere Luft-Kraftstoff-Verhältnis im Brennraum je Arbeitsspiel ist beim Dieselmotor deutlich größer als beim Ottomotor. Aufgrund der Inhomogenität des Gemisches durch Ladungsschichtung sind örtlich jedoch sehr „fette“ Zonen ($\lambda < 1$) vorhanden. Dadurch ergeben sich hohe CO-Konzentrationen, da nicht genügend Sauerstoff vorliegt, um den Kraftstoff vollständig zu CO₂ zu oxidieren.

Bei Luftüberschuss verläuft die Oxidation während der Expansion entsprechend folgender Reaktionsgleichung ab:



Mit sinkender Temperatur im expandierenden Gas werden die chemischen Reaktionen langsamer und nicht umgesetztes Kohlenmonoxid wird emittiert. Bei extremem Luftüberschuss kann daher die CO-Konzentration trotz eines hohen Sauerstoffangebots zunehmen, da der Kraftstoff in Zonen zu mageren Gemisches und abnehmenden Temperatur-niveaus der Verbrennung in Wandnähe zunehmend unvollständig umgesetzt wird (Pischinger, 1995). Zum größten Teil wird Kohlenmonoxid durch Nachoxidation zu CO₂ oxidiert. Daraus resultieren - im Gegensatz zum Ottomotor - wesentlich niedrigere spezifische CO-Emissionen (van Basshuysen und Schäfer, 2002).

3.1.3 Stickoxide (NO_x)

Bei der motorischen Verbrennung ist Stickstoffmonoxid (NO) mit einem Anteil von 90% an den Gesamt-Stickoxiden im Rohabgas vertreten (Baumbach, 1993). Nach längerem Verweilen unter atmosphärischen Bedingungen wird NO fast vollständig in Stickstoffdioxid (NO₂) umgewandelt (Atkinson, 2000; Merker et al., 2004).

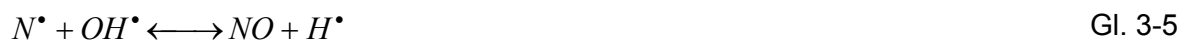
3.1.3.1 Stickstoffmonoxid (NO)

Charakteristisch für NO ist sein großes Bestreben, mit Sauerstoff – und besonders schnell mit Ozon – zu NO₂ zu reagieren.



Dadurch wirkt Stickstoffmonoxid ozonzehrend. Reines NO besitzt keine Lungenreizwirkung, bildet aber, sofern keine Umwandlung zu NO₂ stattfindet, nach Resorption über den Atemtrakt Methämoglobin. NO ist ein endogener Modulator des Blutgefäßtonus und deshalb physiologisch-metabolisch eine gut untersuchte Substanz (Lenz et al., 1993).

Die Bildung von NO kann bei der Verbrennung auf drei verschiedenen Wegen erfolgen. Es wird dabei zwischen dem sogenannten thermischen NO und dem prompten NO unterschieden. Das thermische NO wird innerhalb der Verbrennungsprodukte bei hohen Temperaturen nach dem Zeldovich-Mechanismus aus Luftstickstoff gebildet. Das prompte NO entsteht bereits in der Flammenfront durch den Fenimore-Mechanismus aus Luftstickstoff. Die thermische NO-Bildung läuft „hinter“ der Flammenfront im sogenannten Verbrannten ab und wurde erstmals von Zeldovich (1946) beschrieben und von Baulch et al. (1991) erweitert. Dieser erweiterte Zeldovich-Mechanismus besteht aus den drei folgenden Elementarreaktionen:



Die Bildung von promptem NO in der Flammenfront selbst ist wesentlich komplizierter als die thermische NO-Bildung, da dieser Prozess sehr eng mit der Bildung des Methin-Radikals (CH[•]) verbunden ist, das in vielfältiger Weise reagieren kann. Die sogenannte prompte NO-Bildung wurde erstmals von Fenimore (1979) beschrieben. Im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt reagiert das intermediär gebildete CH-Radikal mit N₂ zu Blausäure (HCN) und anschließend schnell zu NO weiter.



Acetylen als Vorläufer des CH-Radikals wird unter brennstoffreichen Bedingungen in der Flammenfront gebildet. Aufgrund der relativ geringen Aktivierungsenergie der Reaktion läuft die prompte NO-Bildung bereits bei Temperaturen ab etwa 1000 K ab.

Bei der motorischen Verbrennung entstehen ca. 5-10% der Stickoxide über den Fenimore-Mechanismus und 90-95% über den Zeldovich-Mechanismus (Merker et al., 2004).

3.1.3.2 Stickstoffdioxid (NO₂)

Stickstoffdioxid ist ein rotbraunes Gas mit stechendem Geruch. Es wirkt als effektives Lungenreizgas und Blutgift, ist Gewebe schädigend und kann zu Lähmungen führen (Kolar, 1990). In Gegenwart von Wasser disproportioniert NO₂ zu salpetriger Säure und Salpetersäure. Dies hat in der Atmosphäre infolge von nasser Deposition die Bildung von saurem Regen zur Folge (Riedel, 1999). Die salpetrige Säure (HNO₂) oder ihre Salze können mit sekundären Aminen zu mutagenen Nitrosaminen reagieren. Nitrit in der Blutbahn kann das Hämoglobin zu Methämoglobin oxidieren, wobei dann Kapazitäten für den Sauerstofftransport verloren gehen. Ebenso wirkt NO₂ wahrscheinlich durch die entstehende Salpetersäure (HNO₃) als Zellgift im Respirationstrakt. Eine Exposition gegenüber 9 mg/m³ NO₂ bewirkt eine verminderte Fluidität von Plasmamembranen. Veränderungen der Membranfluidität betreffen eine Reihe fundamentaler zellulärer Funktionen wie den transmembranen Transport, bestimmte Enzymaktivitäten und Rezeptor-Ligand-Interaktionen. Eine Aktivierung antioxidativer Enzyme und Lipidperoxidation werden nach Exposition gegenüber ca. 0,7 mg/m³ NO₂ festgestellt (Marquardt und Schäfer, 1994). Obwohl die MAK-Kommission den MAK-Wert aufgehoben hat, ist der Grenzwert von 9,5 mg/m³ (TRGS 900, 2004) weiterhin gültig. Laut MAK-Liste (2004) ist Stickstoffdioxid ein Stoff, für den aus in-vitro- oder Tierversuchen Anhaltspunkte für eine krebserzeugende Wirkung vorliegen. Dies entspricht der Kategorie 3B der krebserzeugenden Stoffe.

Obwohl für fast alle vom Straßenverkehr emittierten Luftschadstoffe mit Ausnahme von CO₂ im Zeitraum von 1990 bis 2005 ein abnehmender Trend zu beobachten war, haben die verkehrsbedingten Emissionen an NO_x immer noch einen großen Anteil an den Gesamtemissionen. So liegt der Anteil des Straßenverkehrs an den NO_x-Emissionen bei 42% (DIN, 2006). Neben den NO_x sind auch Dieselrußpartikel mit einem Anteil von 45 bis 65% an den verkehrsbedingten Schadstoffemissionen beteiligt (Umweltbundesamt, 2003). Auf die Bildung und Wirkung von Partikeln soll im nachfolgenden Kapitel gesondert eingegangen werden.

3.2 Partikel aus der dieselmotorischen Verbrennung

3.2.1 Grundlagen der Partikelbildung

3.2.1.1 Entstehung von Dieselruß im Brennraum

Die Rußbildung sowie die Bildung weiterer Schadstoffe wie Kohlenmonoxid (CO), Stickoxiden (NO_x) und Kohlenwasserstoffen (HC) wird entscheidend von den Vorgängen während der dieselmotorischen Verbrennung beeinflusst.

Grundsätzlich werden vier Phasen während der dieselmotorischen Verbrennung unterschieden. In Abbildung 3-3 ist der Verlauf der dieselmotorischen Verbrennung schematisch dargestellt.

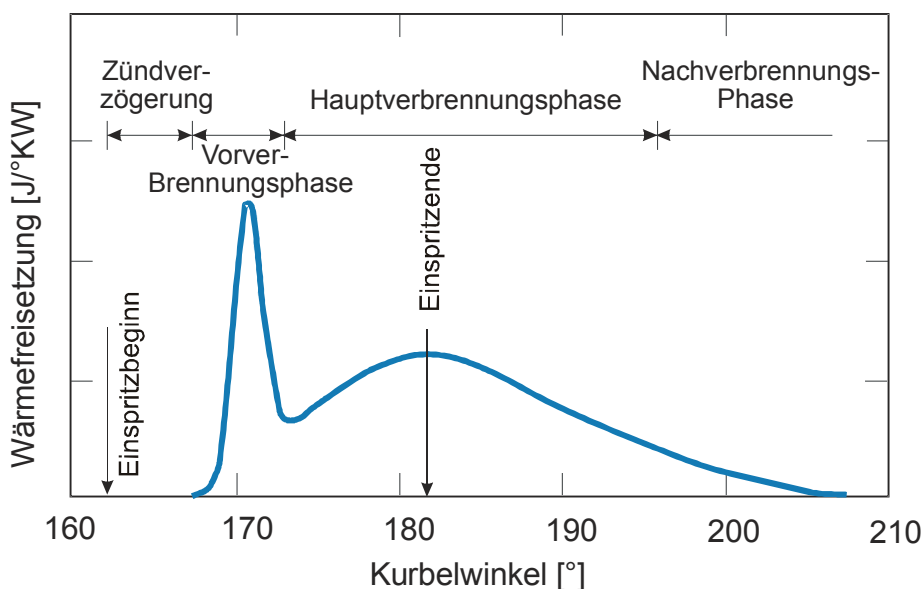


Abbildung 3-3: Ablauf der Verbrennung im Dieselmotor (Merker et al., 2004).

Die erste Phase wird durch die Einspritzung des Kraftstoffs in den Brennraum eingeleitet. Zwischen dem Einspritzbeginn und dem Zündbeginn liegt der Zündverzug, der durch verschiedene physikalische und chemische Parameter wie der Zündwilligkeit des Kraftstoffs, die durch die Cetanzahl zum Ausdruck gebracht wird, dem Gasdruck und der Gastemperatur während der Einspritzung sowie der Kraftstofftemperatur beeinflusst wird (Bosch, 2007). Während des Zündverzugs finden die Zerstäubung und die Mischung des Kraftstoffs mit der Ansaugluft statt. Dabei bildet sich beim Eintritt des Kraftstoffs in den Brennraum um den flüssigen Strahlkern eine Wolke aus sehr fettem Kraftstoff-Luft-Gemisch aus, das nach dem Zündverzug in einer vorgemischten Flamme rasch verbrennt und zu einem schnellen Anstieg von Temperatur und Druck im Zylinder führt. Bei vorgemischten

Flammen laufen die Mischungs- und Verbrennungsvorgänge gleichzeitig ab (van Basshuysen und Schäfer, 2004). Der Anteil der rasch verbrennenden vorgemischten Flamme an der Gesamtverbrennung ist hauptsächlich für die Menge an emittierten Stickoxiden verantwortlich (Bosch, 2007; Flynn et al., 1999). An diese Vorverbrennungsphase schließt sich die Hauptverbrennungsphase an, in der Kraftstoff, der nach dem Zündbeginn in den Brennraum gelangt, in einer Diffusionsflamme verbrannt wird. In dieser Phase wird vor allem die Bildung von Produkten der fetten (kraftstoffreichen) Verbrennung wie CO, unverbrannter Kraftstoff und teilverbrannte Kohlenwasserstoffe wie C_2H_2 , C_2H_4 und C_3H_3 und ersten Partikelkeimen gefördert. Diese teilverbrannten Kohlenwasserstoffe dienen als Rußvorläufer und sorgen für ein kontinuierliches Partikelwachstum (Flynn et al., 1999). An die Hauptverbrennungsphase schließt sich die Nachverbrennungsphase an, in der die Oxidation des vor allem in der dritten Phase gebildeten Rußes stattfindet. Zum Teil haben die gebildeten Partikel schon Größen erreicht, dass sie trotz Nachoxidation aufgrund der geringen Verweilzeit in dem für die Oxidation notwendigen Temperaturbereichen nicht vollständig verbrannt werden können (Bosch, 2007).

In Abbildung 3-4 sind noch einmal die beschriebenen Vorgänge bildlich dargestellt.

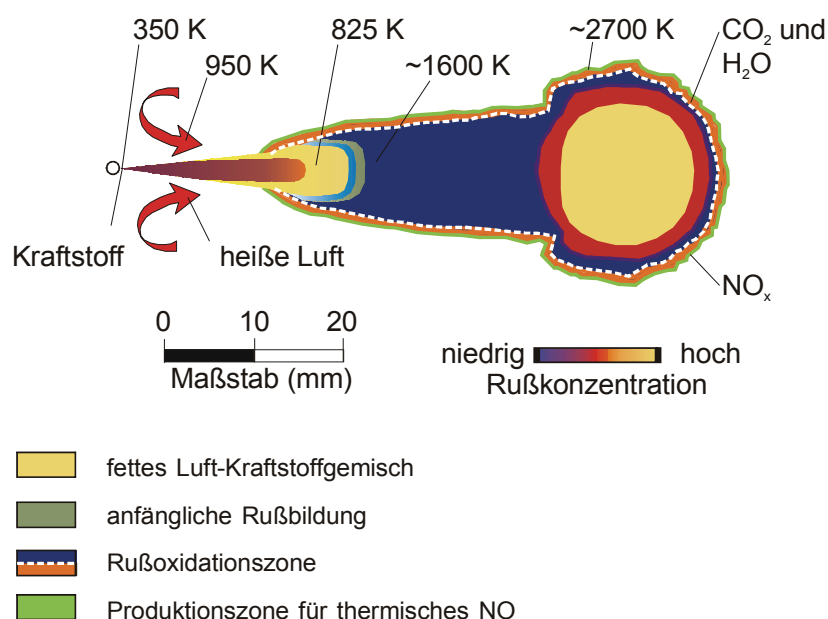


Abbildung 3-4: Sprayverbrennung nach Flynn et al., 1999.

Dunkelblau dargestellt sind hierbei die Bereiche, in denen Produkte der fetten Verbrennung wie CO, HC und Partikel entstehen. Hohe Rußkonzentrationen treten in Bereichen auf, in denen fette Kraftstoff-Luft-Gemische gebildet werden. In den Randbereichen (hell-

grün dargestellt) werden aufgrund der hier auftretenden hohen Temperaturen bevorzugt Stickoxide gebildet. Die gestrichelte Linie stellt den Bereich der Rußoxidation dar, in dem die Produkte der vollständigen Verbrennung CO_2 und H_2O entstehen.

3.2.1.2 Mechanismen der Dieselrußbildung

Dieselruß entsteht, wenn kohlenwasserstoffhaltige Kraftstoffe unter sauerstoffarmen Bedingungen verbrannt werden. Beeinflusst wird die Rußbildungsrate von Parametern wie Druck, Temperatur, Kraftstoffzusammensetzung, lokalem Sauerstoffverhältnis und Verweilzeit im Brennraum. Die Rußentwicklung ist ein Resultat aus den parallel zueinander ablaufenden Prozessen der Rußbildung und der Rußoxidation (Kunte et al., 2004). Dieselruß entsteht innerhalb von Nano- bis Millisekunden überwiegend in unterstöchiometrischen Zonen mit einem Verbrennungsluftverhältnis von $\lambda \approx 0,65$ und bei Temperaturen zwischen 1500 K und 1900 K (Greis et al., 2001). Die Rußoxidation setzt in sauerstoffreichen Gebieten mit $\lambda > 1$ ab Temperaturen von 1300 K ein (Kent und Wagner, 1984; Schubiger, 2001).

Am Anfang der Rußbildung stehen die thermische und oxidative Pyrolyse des Kraftstoffes unter hohen Temperaturen und unter Sauerstoffmangel.

Bei der thermischen Pyrolyse finden Zerfallsreaktionen von höhermolekularen Kohlenwasserstoffen zu kleineren ungesättigten Kohlenwasserstoffen wie Acetylen und Butadien mit zum Teil radikalischem chemischem Charakter unter Dehydrierung statt. Für diese Art der Pyrolyse werden hohe Aktivierungsenergien benötigt und sie ist daher stark temperaturabhängig. Bei der oxidativen Pyrolyse sind Sauerstoff und OH-Radikale, die nur in geringen Mengen vorliegen müssen, an den Zerfallsreaktionen beteiligt. Unter Dehydrierung entstehen kleine ungesättigte Kohlenwasserstoffe (Houben, 1990). Die während der thermischen und oxidativen Pyrolyse gebildeten Kohlenwasserstoffe führen zur Bildung von Benzol, das in weiteren Reaktionen zur Bildung von PAK führt.

Für die Bildung von zyklischen Verbindungen, die wichtige Vorläufer für Partikel sind, existieren derzeit zwei Modelle: die Partikelbildung über den Zusammenschluss zweier Propargyl-Radikale ($\text{C}_3\text{H}_3^\cdot$) nach Golovitchev et al. (1999) und die Acetylen-Hypothese.

Bei der Hypothese nach Golovitchev et al. (1999) treten als Vorläufersubstanzen Propargyl-Radikale auf. Diese werden bei der Reaktion von ebenfalls im Brenngas befindlichem Acetylen mit CH- oder CH_2 -Gruppen gebildet. Unter Umlagerung von zwei H-Atomen kommt es zum Ringschluss zweier Propargyl-Radikale (Abbildung 3-5).

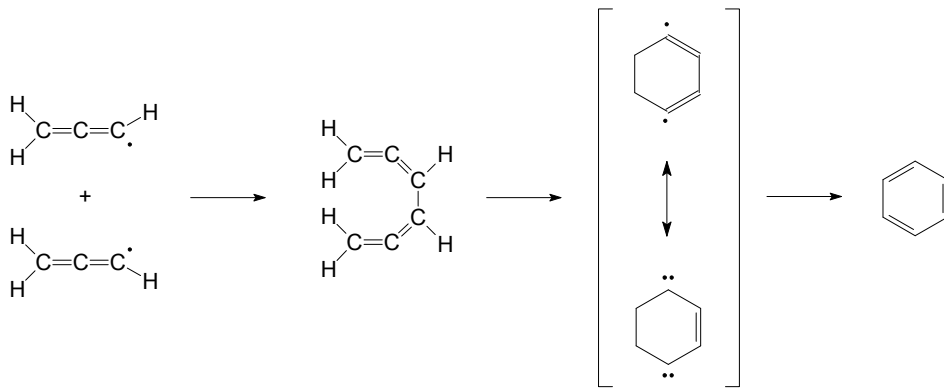


Abbildung 3-5: Bildung von Benzol über den Zusammenschluss zweier Propargyl-Radikale (Golovitchev et al., 1999).

Bei der heute weitgehend akzeptierten Acetylen-Hypothese reagieren mehrere der bei der fetten Verbrennung entstehenden Acetylenmoleküle unter Anlagerung von H^\bullet und Abspaltung von H_2 zu Benzol miteinander. Je nach lokaler Temperatur sind dabei zwei Reaktionswege möglich (Abbildung 3-6).

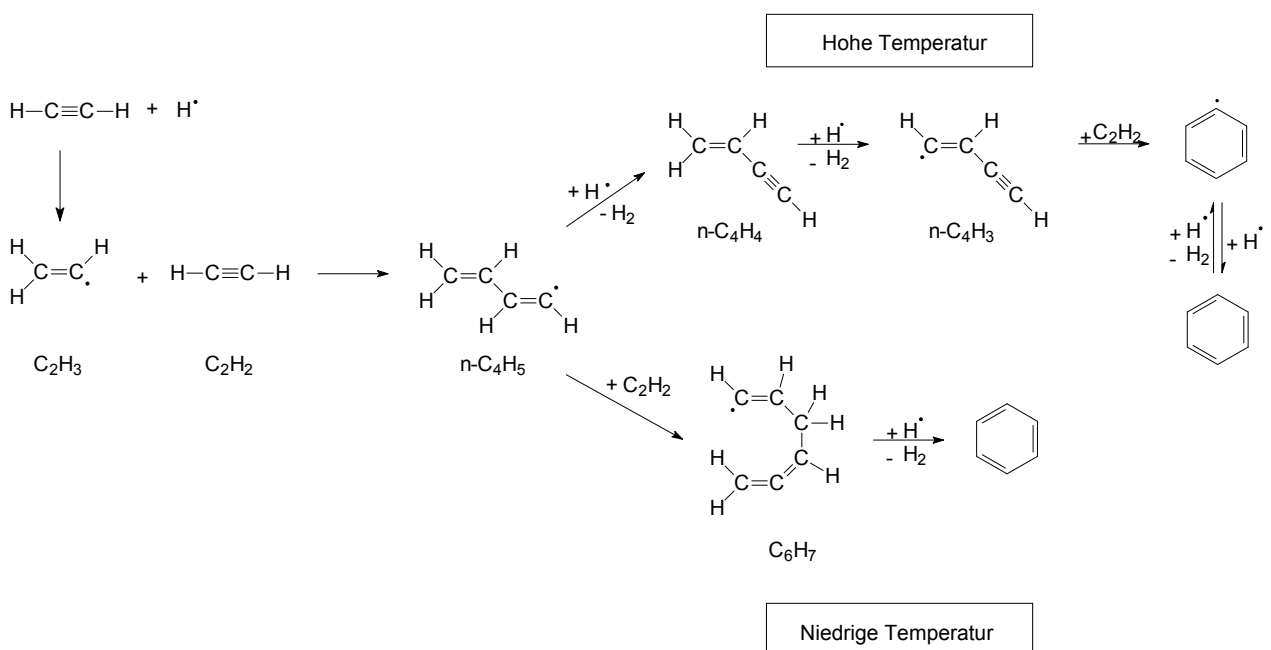


Abbildung 3-6: Bildung von Benzol über den Acetylen-Mechanismus nach Frenklach und Wang (1994).

Durch fortschreitende H-Abspaltung und Acetylen-Anlagerung, den sogenannten HACA-Mechanismus, entstehen zusammenhängende Ringe (Abbildung 3-7).



Komplexe Ringverbindungen können auch durch den direkten Zusammenschluss eines Benzolringes mit einem acetylsubstituierten Benzolradikal gebildet werden, wie es in Abbildung 3-8 dargestellt ist.



Anlagerung von vorwiegend Acetylen aus der Gasphase an die Oberfläche der Primärpartikel, unter weiterer Dehydrierung, führt zu einem weiteren Anwachsen der Partikel. Es entstehen Partikel mit Durchmessern von etwa 20 bis 30 nm. Etwa 95% der gesamten emittierten Partikelmasse ist auf das Oberflächenwachstum zurückzuführen, während die Partikelanzahl durch das Oberflächenwachstum nicht beeinflusst wird. Eine weitere Möglichkeit des Partikelwachstums stellt die Koagulation dar, bei der es sich um die Kollision

von Partikeln handelt. Durch die Koagulation bleibt die Gesamtmasse konstant, jedoch sinkt durch diese Vorgänge die Partikelanzahl (McKinnon und Howard, 1992).

Mit fortschreitender Zeit beginnen die Partikel zu altern und werden höher viskos. Der Alterungsprozess hat zur Folge, dass Partikel nicht mehr miteinander koagulieren, sondern sich lediglich adhäsiv aneinander anlagern. Auf diesem Weg entstehen Agglomerate, an denen weiteres Oberflächenwachstum stattfindet und die Partikel weiter anwachsen (Kunte et al., 2004). Alle hier beschriebenen Vorgänge sind noch einmal anschaulich in Abbildung 3-9 dargestellt.

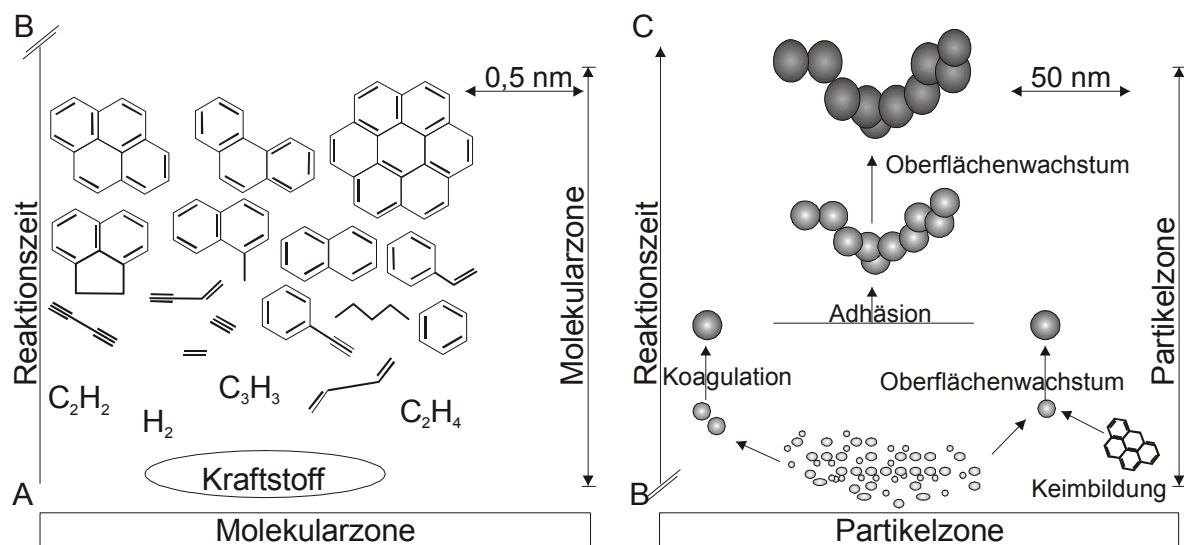


Abbildung 3-9: Mechanismus der Rußbildung nach Bockhorn (1994).

In Konkurrenz zur Rußbildung findet parallel dazu die Rußoxidation statt. Bei der Rußoxidation erfolgt der Abbau der Dieseldieselrußpartikel und deren Rußvorläufersubstanzen durch Oxidation mit Sauerstoff, der in molekularer oder atomarer Form vorliegt, sowie mit Hydroxylradikalen. Die Rußoxidation erfolgt entweder bereits in der Molekularzone durch direkte Reaktion mit dem Kraftstoff und seinen Pyrolyseprodukten, wodurch die Rußbildung unterdrückt wird oder erst in der Partikelzone, so dass bereits gebildete Dieseldieselrußpartikel oxidiert werden (Kunte et al., 2004). Eine unvollständige Rußoxidation führt zur Partikelemission und wird durch verschiedene Faktoren beeinflusst. Eine unvollständige Rußoxidation tritt bei lokalem Sauerstoffmangel ($\lambda < 1$) auf, der auf eine schlechte Durchmischung des Kraftstoffs mit der Ansaugluft zurückgeführt werden kann. Des Weiteren kommt es zu Rußemissionen bei Temperaturen kleiner 1300 K und sobald die Zeit für die Rußoxidation im Brennraum nicht ausreichend ist (Glassman, 1996; Burtscher, 2004).

3.2.1.3 Entstehung von Partikeln während der Verdünnung

Beim Austritt aus dem Brennraum liegen sowohl Primärpartikel als auch Agglomerationspartikel im heißen Abgas vor und unterliegen beim Austritt aufgrund veränderter chemischer und physikalischer Bedingungen weiteren Veränderungen. Neben den festen Dieselpartikeln befinden sich in der heißen Gasphase flüchtige organische und anorganische Verbindungen sowie metallische Verbindungen, die von Additiven im Schmieröl oder Kraftstoff stammen oder auf Abriebvorgänge zurückgeführt werden können (Abdul-Khalek et al., 1998a; Abdul-Khalek et al., 1998b; Du et al., 1998; Schneider et al., 2005). Sobald das heiße Abgas beim Verlassen aus dem Auspuff in die natürliche Umgebung oder in einen Verdünnungstunnel eintritt, der diese natürlichen Umgebungsbedingungen simulieren soll, ändern sich die physikalischen und chemischen Randbedingungen.

Entsprechend dem Code of Regulation der EPA wird im Verdünnungstunnel das heiße Abgas mit kühlerer Verdünnungsluft vermischt und auf eine Temperatur von unter 52°C abgekühlt. Bei der Abkühlung und Verdünnung können sich die in der Gasphase befindlichen flüchtigen Verbindungen an der Oberfläche bereits vorhandener Partikel durch Kondensation oder Adsorption anlagern und somit zu einem Anwachsen dieser Partikel führen oder spontan infolge von Nukleationsvorgängen neue Partikel mit Durchmessern zwischen 1 und 50 nm bilden (Shi und Harrison, 1999; Sakurai et al., 2003a; Rönkkö et al., 2006; Liu et al., 2007).

Ob die Bildung von Nukleationspartikeln aus flüchtigen Verbindungen oder die Kondensation an bereits vorhanden Partikeln während der Verdünnung auftritt, wird durch das Sättigungsverhältnis der flüchtigen Substanzen in der Gasphase bestimmt und hängt von einer Vielzahl verschiedener Parameter ab. Das Sättigungsverhältnis S ist definiert als das Verhältnis vom Partialdruck zum gesättigten Dampfdruck. Adsorption und Kondensation an der Oberfläche bereits vorhandener Partikel findet bei einem niedrigen Sättigungsverhältnis statt. Nukleation hingegen tritt im Fall von Übersättigung auf, wenn S gegen 1 strebt (Wei et al., 2001). In Abbildung 3-10 ist noch einmal anschaulich der Einfluss des Sättigungsverhältnisses auf die Nukleation bzw. Kondensationsvorgänge dargestellt.

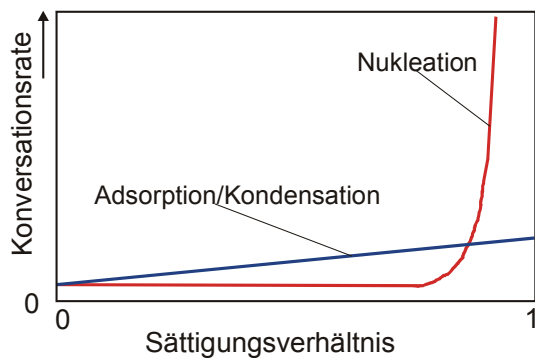


Abbildung 3-10: Nukleation und Kondensation in Abhängigkeit vom Sättigungsverhältnis (Majewski, 2002).

Einen signifikanten Einfluss auf das Sättigungsverhältnis haben die Temperatur, das Verdünnungsverhältnis – welches das Verhältnis zwischen dem Verdünnungsluftvolumenstrom und dem Probenvolumenstrom beschreibt – die relative Luftfeuchtigkeit und die Verweilzeit des Abgases im Verdünnungstunnel.

Niedrige Temperaturen ziehen ein höheres Sättigungsverhältnis während der Verdünnung nach sich und machen Nukleationsvorgänge wahrscheinlicher (Mathis et al., 2004).

Durch geringe Verdünnungsverhältnisse wird ein höherer Partialdruck der flüchtigen Substanzen erreicht und somit der Mechanismus der Nukleation begünstigt. Die höchste Partikelanzahlkonzentration im Nukleationsbereich wurde bei einem Verdünnungsverhältnis zwischen 5 und 30 nachgewiesen (Abdul-Khalek, 1998a; Mathis et al., 2004). Dabei resultierten die höchste Anzahl an Nukleationspartikeln bei einem Verdünnungsverhältnis von 23 und einer Temperatur von 20°C (Mathis et al., 2004).

Eine lange Verweilzeit im Verdünnungssystem ermöglicht es den Partikeln, auf detektierbare Größen anzuwachsen. Bei niedrigen Verdünnungsverhältnissen und niedrigen Temperaturen ist der Einfluss der Verweilzeit am signifikantesten und die Partikelanzahlkonzentration im Nukleationsbereich unter diesen Bedingungen am höchsten (Abdul-Khalek, 1999a).

Abdul-Khalek (1999a) hat nachgewiesen, dass der Einfluss der relativen Luftfeuchtigkeit bei niedrigen Temperaturen und Verweilzeiten zwischen 230 ms und 1000 ms am stärksten ausgeprägt ist.

Neben den Bedingungen während der Verdünnung üben die Motorbedingungen, das Abgasnachbehandlungssystem sowie der Schwefelgehalt im Kraftstoff ebenfalls einen Einfluss auf die Partikelanzahlkonzentration aus (Pungs et al., 2000; Majewski, 2002; Burtcher, 2005).

Die genauen Vorgänge während der Nukleation sind noch immer nicht vollständig geklärt. Der am besten bekannte Mechanismus ist die Nukleation von Schwefelsäure mit Wasser. Schwefel, der aus dem Kraftstoff stammt, verlässt den Brennraum zu 95% in der Form von Schwefeldioxid (SO_2) und nur zu einem geringen Anteil als Schwefeltrioxid (SO_3) (2-5%), das in Gegenwart von Wasser zu Schwefelsäure reagiert (Majewski, 2002). Der Durchmesser der ersten Nukleationspartikel beträgt etwa 1 nm und ist zu klein um detektiert zu werden (Abdul-Khalek, 1999b; Baumgard, 1995; Ping et al., 1998). Anschließendes Wachstum aufgrund von Kondensation und Adsorption von Schwefelsäure und Kohlenwasserstoffen aus der Gasphase an diese Partikel führt zu einem Anwachsen, so dass diese Nukleationspartikel detektierbar sind (Abdul-Khalek, 1999a; Mathis et al., 2004; Schneider et al., 2005). Shi und Harrison haben nachgewiesen, dass eine binäre Nukleation von Schwefelsäure und Wasser zusammen mit der Kondensation von organischen Substanzen qualitativ die gemachten Beobachtungen erklären könnte, allerdings war die berechnete Nukleationsrate zu gering, so dass sie davon ausgegangen sind, dass weitere Substanzen an der Nukleation beteiligt sein müssen (Shi und Harrison, 1999). Meyer und Ristovski haben nachgewiesen, dass die Partikelbildung während der Verdünnung auf eine anfängliche ternäre Nukleation von Schwefelsäure, Wasser und Ammoniak zurückgeführt werden kann, an die sich das Partikelwachstum durch die Kondensation von Kohlenwasserstoffen aus der Gasphase anschließt (Kerminen et al., 2000; Abdul-Khalek et al., 2000; Zhang und Wexler, 2002; Mathis et al., 2004; Meyer und Ristovski, 2007). Das an der ternären Nukleation beteiligte Ammoniak entstammt entweder der Umgebungsluft oder ist selbst ein Produkt der Verbrennung. Es ist bekannt, dass bereits geringe Mengen von Ammoniak, wie sie in der Atmosphäre zu finden sind, sofort mit vorhandenen Sulfaten reagieren und Ammoniumsulfatverbindungen ausbilden (Meyer und Ristovski, 2007).

Die Lastzustände während des Motorlaufs beeinflussen die Konversionsrate des im Kraftstoff enthaltenen Schwefels zu SO_2 und SO_3 während der Verbrennung und somit die Bildung von Schwefelsäure. Mit zunehmender Motorlast steigt die Abgastemperatur an, wodurch mehr SO_3 bei hohen Lastzuständen emittiert wird (Schneider et al., 2005).

Der beschriebene Mechanismus der Partikelbildung ausgehend vom Schwefel im Kraftstoff, ist allgemein gültig für Kraftstoffe mit Schwefelgehalten größer 50 ppm wie er bis 2005 in Europa üblich war. Mit der Einführung der EU-Richtlinie 98/70 EG wurde seit Beginn 2000 der Schwefelgehalt im europäischen Dieselmotorkraftstoff von anfänglich 350 ppm auf 50 ppm bis zum Jahr 2005 herabgesetzt. Die Richtlinie sieht eine weitere Absenkung auf 10 ppm bis zum Jahr 2009 vor. Vielerorts ist dieser schwefelfreie Dieselmotorkraftstoff (≤ 10 ppm) in der EU bereits heute erhältlich. Mit der Erniedrigung des Schwefelgehalts im Kraftstoff soll zum einen zur Reduktion der Partikelemissionen beigetragen werden,

zum anderen soll die Funktionsfähigkeit moderner Abgaskatalysatoren gewährleistet werden, die für eine Einhaltung der zunehmend strengeren Grenzwerte notwendig sind (Mineralölforum, 2000; Maricq, 2007).

In verschiedenen Studien wurde ein Zusammenhang zwischen der Nukleationsrate und dem Schwefelgehalt nachgewiesen (Andersson et al., 2004; Hall et al., 2000; Kweon et al., 2003). Es konnte gezeigt werden, dass mit der Absenkung des Schwefelgehalts von 50 ppm auf 10 ppm eine Verminderung der Anzahl an Nukleationspartikel um 20% einhergeht. Die weitere Herabsetzung des Schwefelgehalts auf 3 ppm ergab eine weitere Reduktion der Partikelanzahl im Partikelgrößenbereich zwischen 10 und 30 nm um 80% (Andersson et al., 2004). Studien von Kweon et al. (2003) und Hall et al. (2000) haben ergeben, dass bei der Verwendung von schwefelfreien Kraftstoffen mit Schwefelgehalten kleiner 1 ppm keine Nukleationspartikel nachweisbar sind.

Diese Studien wurden allerdings an Motoren ohne Oxidationskatalysatoren durchgeführt, wie sie seit Einführung von Euro III im Jahr 2000 vermehrt zum Einsatz kommen. Bei der Verwendung eines Oxidationskatalysators werden aufgrund hoher Konversionsraten von SO_2 zu SO_3 an der Katalysatoroberfläche ebenfalls erhöhte Partikelanzahlkonzentrationen im Nukleationsbereich nachgewiesen (Rönkkö et al., 2006; Schneider et al., 2006).

Die Untersuchungen von Rönkkö et al. (2006) und Schneider et al. (2006) wurden allerdings an Kraftstoffen mit Schwefelgehalten von 50 ppm respektive 360 ppm durchgeführt. Wenig ist jedoch bekannt über die Emission und den chemischen Charakter ultrafeiner Partikel eines Euro III-Nutzfahrzeugmotors mit Oxidationskatalysator beim Betrieb mit Kraftstoffen, die Schwefelgehalte kleiner 10 ppm aufweisen.

Des Weiteren können die Ergebnisse früherer Studien an der FAL nicht mit den gängigen Theorien zur Bildung von Nukleationspartikel, wie sie in der aktuellen Literatur zu finden sind, erklärt werden. In diesen Studien wurden stets erhöhte Anzahlwerte für Partikel im Größenbereich zwischen 10 und 30 nm eines Euro III-Nutzfahrzeugmotors beim Betrieb mit Rapsölmethylester (RME) nachgewiesen (Munack et al., 2003; Kaufmann, 2004; Krahel et al., 2004; Munack et al., 2005). Da es sich bei dem verwendeten RME um einen schwefelfreien Kraftstoff handelte, sollte zu erwarten sein, dass dieser Kraftstoff keine Nukleationspartikel emittiert.

Über die Eigenschaften dieser Partikel ist bisher wenig bekannt, inwieweit von ihnen eine Gefahr ausgehen könnte, muss noch geklärt werden.

3.2.2 Partikeleigenschaften

Die Antwort auf die Frage, inwieweit von Partikeln aus der dieselmotorischen Verbrennung eine gesundheitliche Schädigung ausgeht, hängt von verschiedenen Faktoren ab. Neben der Konzentration der Partikel in der Luft spielen die chemische Zusammensetzung, die Beladung der Oberfläche mit wirksamen chemischen Substanzen und vor allem die Größe der Partikel eine Rolle.

Die geometrischen Abmessungen und die Form der Partikel sind nur mit hohem messtechnischem Aufwand, z.B. Rasterelektronenmikroskopie (REM), zu bestimmen und erfordern eine sanfte Probenahme. Aus diesem Grund wird die Größe der einzelnen Partikel über ihr aerodynamisches Verhalten in der Luft beschrieben. Partikel verschiedener Form und Größe werden in idealisierter Form als Kugeln definiert. Partikel größer 200 nm werden mit dem aerodynamischen Durchmesser beschrieben. Der aerodynamische Durchmesser eines Partikels beliebiger Form und Dichte wird dabei dem Durchmesser einer Kugel mit der Einheitsdichte 1 (1 g/cm^3) gleichgesetzt, welche in ruhender oder laminar strömender Luft die gleiche Sinkgeschwindigkeit wie das betrachtete Partikel besitzt. Sehr kleine Partikel ($d < 200 \text{ nm}$) werden hingegen mit dem Mobilitätsdurchmesser beschrieben. Der Mobilitätsdurchmesser eines beliebig geformten Partikels entspricht dem Durchmesser einer Kugel, die in Luft die gleiche Mobilität wie das betrachtete Partikel besitzt (Burtscher, 2004). Auf die Herleitung dieser beiden Partikeleigenschaften wird in Kapitel 3.3 näher eingegangen.

Für die toxikologische Bewertung von Partikeln ist die Partikelgröße von besonderem Interesse. Die Partikelgröße ist ein entscheidender Parameter, der bestimmt, in wie weit Partikel eingeatmet werden und wo die Deposition im Atemtrakt erfolgt.

3.2.2.1 Gesundheitliche Wirkungen von Dieselrußpartikeln

3.2.2.1.1 *Partikelgrößenverteilung*

Bei den Partikeln werden drei Größenklassen unterschieden: die ultrafeinen ($< 0,1 \text{ }\mu\text{m}$), die feinen ($< 2,5 \text{ }\mu\text{m}$) und die groben ($< 10 \text{ }\mu\text{m}$) Partikel. Grobe Partikel treten im Abgas moderner Dieselmotoren normalerweise nicht auf. Die unter dem Begriff der ultrafeinen Partikel zusammengefasste Größenverteilung trägt nur minimal zur Gesamtmasse bei, kann allerdings bis zu 90% der Partikelanzahl ausmachen. Eine Untergruppe der ultrafeinen Partikel bilden die Nukleationspartikel, die einen Größenbereich von 9 bis 30 nm abdecken und infolge von Kondensationsprozessen entstehen (s. Kapitel 3.2.1.3). Feine und

grobe Partikel tragen entscheidend zur Gesamtmasse bei, obwohl sie kaum einen Einfluss auf die Anzahl der Partikel besitzen (Kittelson, 2000).

Während die feinen und ultrafeinen Partikel größtenteils auf Verbrennungsprozesse zurückzuführen sind (s. Kapitel 3.2.1), werden verkehrsbedingte grobe Partikel infolge von mechanischen Prozessen gebildet wie beispielsweise durch Abrieb von Reifen, Kupplung und Bremsen (Mayer, 1998; Peters et al., 1998).

In zahlreichen epidemiologischen Studien wurden erhöhte Konzentrationen von feinen, und ultrafeinen Partikeln mit einem Anstieg von Atemwegserkrankungen (Asthma, Bronchitis), von Herz-Kreislauferkrankungen, sowie mit erhöhten Sterblichkeitsraten insbesondere bei Kindern, älteren und bereits erkrankten Menschen in Zusammenhang gebracht (Samet et al., 2000; Wichmann et al., 2000; Li et al., 2008; Stöger und Schulz, 2004). Ultrafeine Partikel mit Durchmessern kleiner 100 nm sind dabei aufgrund ihrer Größe, der großen Oberfläche, des tiefen Eindringens und der Fähigkeit der Einlagerung in der Lunge sowie der hohen Konzentrationen an organischen Substanzen an der Partikeloberfläche wahrscheinlich die gefährlichsten (Wichmann et al., 2000; Penttinen et al., 2001; Voshaar et al., 2005; Nel et al., 2006). Grund hierfür ist das mögliche Vordringen dieser Partikel bis in die Bronchien und Alveolen der menschlichen Lunge und der anschließende Eintritt in die Blutbahn (GSF, 2005).

Die Größe der Partikel ist entscheidend für die Deposition der Partikel in der Lunge. Partikel größer 5 µm werden bevorzugt in den großen Bronchien abgeschieden. Partikel kleiner 5 µm können bis in die Lungenperipherie gelangen, so dass sie sich sowohl auf den Wänden der kleinen Bronchien als auch auf den Epithelwänden der Alveolen ablagern können. Während Partikel größer 500 nm aufgrund ihrer Schwerkraft in den feinen Verästelungen die Epithelwand berühren und dort deponiert werden können, dominiert bei Partikeln kleiner 500 nm die Diffusion aufgrund Brownscher Molekularbewegungen deren Abscheidung (GSF, 2005). Mit abnehmender Partikelgröße steigt der Anteil der abgelagerten Partikel in der Lungenperipherie stark an. Ultrafeine Partikel mit einer Teilchengröße von 10-20 nm deponieren zu über 70% im Atemtrakt und erreichen den Alveolarbereich der Lunge mit einer fraktionellen Deposition von bis zu 40% (Stöger und Schulz, 2004).

Für die Entfernung der Partikel aus der Lunge existieren zwei prinzipielle Abwehrmechanismen. In der Luftröhre und in den Bronchien werden schwerlösliche Fremdkörper vorwiegend in der Schleimschicht festgehalten und über den mukoziliaren Reinigungsmechanismus wieder aus den Atemwegen heraus transportiert. In den feinen Alveolen nehmen vor allem alveolare Makrophagen partikuläre Fremdkörper auf, inaktivieren und zersetzen sie, soweit sie nicht persistent sind. Ultrafeine Partikel werden dabei schlecht von

den Makrophagen erkannt und somit ist die Verweilzeit der ultrafeinen Partikel im Lungengewebe höher als die der größeren Partikel. Somit können sie für mehrere Wochen deponiert werden und hier adverse Gesundheitseffekte hervorrufen (GSF, 2005).

3.2.2.1.2 Wirkung auf den Menschen nach inhalativer Exposition

Eine viel diskutierte chronische Wirkung der inhalativen Exposition durch Dieselrußpartikel ist die Kanzerogenität. Während die kanzerogene Wirkung von partikulären Dieselmotoremissionen durch die Auslösung von Lungentumoren im Langzeitinhalationsversuch an Ratten eindeutig belegt ist (Heinrich et al., 1986; Heinrich et al., 1995; Nikula et al., 1995), ist die Bedeutung der inhalativen Exposition durch partikuläre Verbrennungsemissionen aus Dieselmotoren für die Induktion von malignen Lungentumoren beim Menschen immer noch umstritten. Epidemiologisch haben eine große Zahl von arbeitsmedizinischen Studien erhöhte relative Risiken von 1,2 bis 1,6 für Lungenkrebs nach langjähriger beruflicher Exposition durch hohe Konzentrationen von Dieselmotoremissionen erbracht, wobei aber die 95%-Konfidenzintervalle (95% KI) bei vielen dieser Studien für eine Signifikanz der Ergebnisse zu groß waren (Übersichten bei: Mauderly, 1994; Health Effects Institute, 1995; Bhatia et al., 1998; Health Effects Institute, 1999; Nold und Bochmann, 1999). Neben diesem epidemiologisch nur gering erhöhten Risiko wurde die Kausalität des Zusammenhangs auch aus anderen Gründen angezweifelt (Stöber und Abel, 1996; Muscat, 1996; Crump, 1999). Die meisten der oben genannten Studien wiesen Mängel bei der Expositionsabschätzung und der Berücksichtigung von Confoundern (Rauchen, Asbest) auf.

Dennoch wurden Dieselmotoremissionen 1987 von der Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe der Deutschen Forschungsgemeinschaft (MAK-Kommission) als wahrscheinlich für den Menschen krebserregend eingestuft. Diese Bewertung wurde auch durch den Ausschuss für Gefahrstoffe (AGS) des Bundesministeriums für Arbeit und Sozialordnung mit der Aufnahme in die TRGS 905 (Einstufung K2) in nationales Recht überführt. Neben epidemiologischen Studien an beruflich exponierten Kohorten beruhte diese Einschätzung auch auf den tierexperimentellen Studien und den *in-vitro*-Untersuchungen zur Mutagenität.

Prinzipiell sind drei Schädigungswege bekannt, über die ultrafeine Partikel wirken können. Zum einen beeinflussen sie das vegetative Nervensystem über Rezeptoren (Lahl und Steven, 2004). Sie können aber auch direkt durch die dünnen Membranen der Lungenbläschen in die Blutbahn gelangen und von hier aus jedes Organ erreichen (Lahl und Steven, 2005). So konnten in Studien des GSF ultrafeine Partikel in Leber, Herz und Gehirn

von Ratten nachgewiesen werden (GSF, 2005). Als dritte Möglichkeit können ultrafeine Partikel das Lungengewebe irritieren und über Mediatoren Entzündungsreaktionen auslösen (Lahl und Steven, 2005). Ein bekannter Mechanismus, über den Partikel Entzündungsreaktionen auslösen, ist die Erzeugung von oxidativem Stress. Oxidativer Stress kann zum einen durch organische Verbindungen, insbesondere polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe und deren Nitro-Verbindungen (PAK und Nitro-PAK), und Übergangsmetalle an der Partikeloberfläche ausgelöst werden (Kappos et al., 2003; EPA, 2004; Stöger und Schulz, 2004; Nel et al., 2006). Zum anderen haben verschiedene toxikologische Studien ergeben, dass negative Gesundheitseffekte auch von ultrafeinen Partikeln ausgelöst werden, die aus toxikologisch inerten Materialien bestehen, während diese Beobachtungen bei feinen Partikeln gleicher Massen nicht auftraten (Seaton et al., 1995; Donaldson et al., 2000; Wachter, 2007). Bei un- oder schwerlöslichen Partikeln stellt die Oberfläche der Partikel die Schnittstelle zu Zellen, Gewebe und Lungenflüssigkeit dar. Der Kontakt der Partikel mit der Zelloberfläche induziert eine intensive inflammatorische Antwort, die charakterisiert ist durch die Produktion von proinflammatorischen Molekülen (Zytokinen) und reaktiven Sauerstoffspezies (ROS), die das Lungenepithel schädigen können (Diabaté et al., 2004; Beck-Speier et al., 2005; Wachter, 2007).

Da die Oberfläche der großen Zahl an ultrafeinen Partikeln bei gleicher Massenkonzentration wesentlich größer ist als diejenige der relativ wenigen feinen Partikel, ist die Wahrscheinlichkeit dass unlösliche ultrafeine Partikel und die an der Oberfläche adsorbierten Substanzen adverse Gesundheitseffekte hervorrufen können, größer als für unlösliche feine Partikel (Kappos et al., 2003).

3.2.2.2 Partikelzusammensetzung

Wie zuvor ausgeführt, ist neben der Größe der Partikel auch die Zusammensetzung der Partikel hinsichtlich des toxikologischen Potenzials von Bedeutung.

Grundsätzlich bestehen Dieselrußpartikel aus elementarem Kohlenstoff (Ruß), daneben organischen Verbindungen (unverbrannter oder unvollständig verbrannter Kraftstoff und Schmieröl), kondensierte Schwefelsäure, Metallverbindungen, Stickstoffverbindungen, Wasser sowie Aschen. In Abbildung 3-11 ist die stoffliche Zusammensetzung von Dieselrußpartikeln dargestellt.

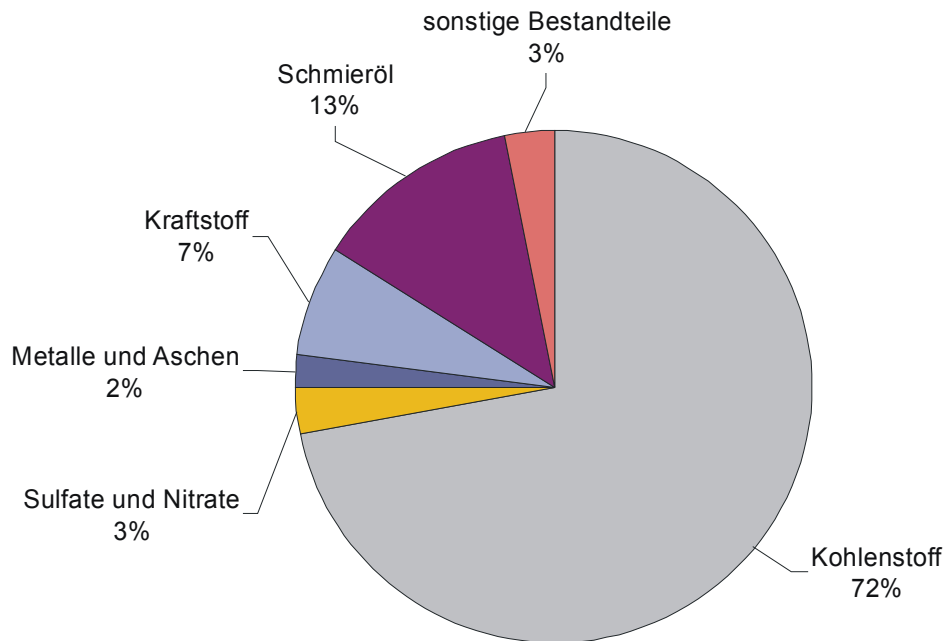


Abbildung 3-11: Zusammensetzung von Partikeln aus der dieselmotorischen Verbrennung (EPA, 2002).

Bei den Metallverbindungen handelt es sich sowohl um Späne und Rostpartikel, die direkt aus dem Motor bzw. der Abgasführung stammen, als auch um Derivate organometallischer Kraft- und Schmierstoffadditive. Der Anteil der kondensierten Schwefelsäure wird von der Konvertierung des SO_2 (aus der Verbrennung des Schwefels im Kraftstoff) zu SO_3 beeinflusst. Durch Oxidationskatalysatoren, die seit Euro III vermehrt zum Einsatz kommen, wird diese Umsetzung stark beschleunigt (Engeljehringer und Schimpl, 2008). Durch die EU-weite Verringerung des Schwefelanteils in konventionellem Dieselmotorkraftstoff von anfänglichen 350 ppm auf 10 ppm konnte die Schwefelsäureemission in den Spurenbereich abgesenkt werden (Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaft 2001/C 213 E/13; Jacob et al., 2003). Aufgrund der breiten Anwendung von Oxidationskatalysatoren haben Sulfate noch immer einen Anteil von 1 bis 3% an der Partikelmasse (EPA, 2002; Engeljehringer und Schimpl, 2008).

Eine allgemeine quantitative Aussage bezüglich der Zusammensetzung der Dieselrußpartikel ist nicht möglich, da sie von vielen verschiedenen Parametern abhängt. Neben konstruktiven Parametern wie Brennraumform und Ausführung der Einspritzanlage gehören hierzu auch der Betriebspunkt bzw. das Lastkollektiv, die Kraftstoff- und Schmierölqualität, das eingesetzte Abgasnachbehandlungssystem sowie der Verschleißzustand des Motors (Wachter und Cartellieri, 1987).

Zur Bestimmung der Partikelzusammensetzung werden üblicherweise lösliche und unlösliche Partikelbestandteile mittels Extraktion voneinander abgetrennt. Dabei werden drei Gruppen unterschieden:

Organisch lösliche Fraktion (soluble organic fraction, SOF)

Wasserlösliche Fraktion (water soluble fraction, WSF)

Unlösliche Fraktion (insoluble fraction, ISF)

Bei der Verwendung von konventionellem fossilem Dieseldieselkraftstoff werden als SOF unverbrannte Kohlenwasserstoffe im Wesentlichen im Bereich C_{14} - C_{40} erhalten. Der Extrakt enthält damit nur einen Teil der ursprünglichen Kraftstoffkomponenten (C_9 - C_{27} für europäischen Dieseldieselkraftstoff), aber sämtliche Schmierölkohlenwasserstoffe (ca. C_{15} - C_{40}) (Wang und Stout, 2006). In zahlreichen Studien wurden aliphatische Kohlenwasserstoffe als Hauptbestandteil der Nukleationspartikel identifiziert (Kittelson et al., 2002; Sakurai et al., 2003a; Brandenberger et al., 2005; Toner et al., 2006; Ristimäki et al., 2007). Nur ein geringer Anteil der SOF kann somit auf Verbrennungsprodukte zurückgeführt werden (Kittelson, 1998). Aufgrund der toxikologischen Bedeutung einiger organischer Komponenten, wie den PAK, kommt der SOF eine besondere Bedeutung bei der Charakterisierung von Dieseldieselrußpartikeln zu.

Eine allgemein gültige Aussage bezüglich der quantitativen Zusammensetzung der SOF kann auch hier nicht gegeben werden, da sie im Wesentlichen von den Motortestbedingungen, dem untersuchten Testzyklus beziehungsweise den angefahrenen Lastpunkten abhängt. Die SOF nimmt allgemein bei geringerer Last und höherer Drehzahl zu, da unter diesen Bedingungen geringere Abgastemperaturen herrschen. Dies führt zu einer verminderten Oxidation von Kraftstoff und Öl (EPA, 2002). Auf molekularer Ebene wird dieser Befund von einigen Autoren mit dem so genannten *scrubbing effect* gedeutet (Wall und Hoekman, 1984). Danach beeinflusst die auf den Partikeln adsorbierte Sulfatmenge die Adsorption der Kohlenwasserstoffe. Mit steigendem Sulfatgehalt steigt der Anteil der SOF. Dabei ist die Oberfläche von Partikeln aus Teillastpunkten größer als bei Volllastpunkten; dies hat einen direkten Einfluss auf die Adsorption von Sulfaten (Durán et al., 2003 a, b).

3.2.3 Messtechnische Erfassung von Dieseldieselrußpartikeln

Grundsätzlich können Partikel sowohl physikalisch als auch chemisch charakterisiert werden. Zur physikalischen Charakterisierung gehören Aussagen zur Masse, Größe, Anzahl, Dichte und zusätzlich können Form, Struktur und Oberfläche charakterisiert werden. Zur

chemischen Charakterisierung zählen die Element-Analyse sowie Aussagen über die chemischen Verbindungen in der Partikelprobe (van Basshuysen und Schäfer, 2004).

Eine große Zahl von Partikelmesstechniken wurde den Ansprüchen der Abgasmessung entsprechend angepasst oder für diese Zwecke entwickelt (Burtscher, 2005). Eine Auswahl der gängigsten Messtechniken zur Charakterisierung von Dieselrußpartikeln soll hier dargestellt werden.

Generell wird zwischen den Sammelverfahren und den in-situ-Verfahren unterschieden. Bei Sammelverfahren werden die Partikel zunächst auf einem Filter abgeschieden, können gewogen und anschließend analysiert werden (Mikroskopie, Elektronenmikroskopie, Spektroskopie, Nass-Chemie).

Das bekannteste Sammelverfahren ist die gravimetrische Bestimmung der Partikelmasse gemäß der von der EPA vorgeschlagenen und in der europäischen Abgasgesetzgebung festgelegten Filtermethode. Die Vorteile dieser Methode sind die einfache Handhabbarkeit, die einfache Kalibrierung und die geringe Anfälligkeit gegenüber Querempfindlichkeiten. Allerdings treten Probleme hinsichtlich der Bestimmungsgrenzen bei neueren Motoren mit geringeren Partikelemissionen auf. Aus diesem Grund trat im Jahr 2007 eine neue Vorschrift der EPA (Federal Register, 2001) in Kraft, die unter anderem neue Filtermedien, eine größere Genauigkeiten der Waagen und engere Toleranzen für die Temperaturen vorschreibt. Zukünftige europäische Gesetzgebungen, die ab 2008 mit Euro V in Kraft treten, werden sich an dieser Vorschrift ebenfalls orientieren (Burtscher, 2005, Schmidt, 2008).

Eine Alternative zur gravimetrischen Bestimmung ist die thermische Analyse von elementarem und organischem Kohlenstoff sowie Sulfaten (Akard et al., 2004). Kohlenstoff und Schwefel werden dazu oxidiert und in Form von CO_2 bzw. SO_2 gemessen. Der Nachteil dieser Methode ist allerdings, dass nicht alle Partikelbestandteile wie beispielsweise Aschebestandteile mit erfasst werden. Zwei online-Messtechniken zur Massendetektion stellen das TEOM (Tempered Element Oscillating Microbalance) und das QCM (Quartz Crystal Microbalance) dar. Bei diesen beiden Verfahren wird die Verstimmung eines Quarzoszillators gemessen, die durch die zusätzliche Partikelmasse erzeugt wird. Beide Messmethoden weisen eine gute zeitliche Auflösung sowie hohe Empfindlichkeit auf. Ein Nachteil des TEOM ist die Aufnahme von Wasser und anderer flüchtiger Abgaskomponenten, die zur Artefakt-Bildung führen können (Jarret et al., 2001; Charron et al., 2004; Witze et al., 2004). Des Weiteren reagiert das TEOM äußerst empfindlich auf Schwankungen in den Temperatur- und Druckverhältnissen, dadurch ist der Einsatz für die Messung von Dieselrußpartikeln eingeschränkt (Burtscher, 2005).

Eine weitere Methode für die Massenbestimmung stellt die Coulometrie dar. Die Coulometrie ist eine VDI Referenzmethode zur Bestimmung von elementarem und organischem Kohlenstoff (VDI, 1996). Dazu werden die Partikel auf einem Filter gesammelt und anschließend in einem Sauerstoffstrom erhitzt und zu CO_2 umgewandelt. Die CO_2 -Konzentration wird anschließend coulometrisch bestimmt. Um ausschließlich den elementaren Kohlenstoff zu bestimmen, wird der organische Kohlenstoff zunächst extrahiert und thermisch in einem Stickstoffstrom desorbiert. Nachteil dieser Methode ist, dass nur der elementare und der organische Kohlenstoff, jedoch kein anorganischer Kohlenstoff mit dieser Methode erfasst wird (Burtscher, 2005).

Unter Ausnutzung von Trägheitseffekten können ebenfalls auf Basis gravimetrischer Auswertungen zuverlässige Informationen über die emittierte Partikelmasse gewonnen werden. Unter Verwendung von Impaktoren werden die Partikel in Abhängigkeit ihrer Massen in verschiedene Größenklassen aufgeteilt, wodurch Aussagen zur Größenverteilung möglich sind. Weit verbreitet sind MOUDI- (Micro-Orifice Uniform-Deposit Impactor) und Andersen-Impaktoren sowie der auch im Rahmen dieser Arbeit verwendete Berner-Niederdruckimpaktor. Die Grundlagen des Messprinzips sind im Kapitel 4.1.4.1 ausgeführt. Ebenso wie bei der gravimetrischen Partikelmassebestimmung werden bei dieser Messtechnik schnell die Bestimmungsgrenzen von $0,0002 \text{ g/kWh}$ für moderne Euro IV-Motoren mit niedrigen Partikelemissionen erreicht (Bechmann et al., 2002; Burtscher, 2005; Umweltbundesamt, 2008).

Neben den hier beschriebenen Sammelverfahren kommen auch verschiedene in-situ-Verfahren zum Einsatz, bei denen die Partikel im Aerosol direkt charakterisiert werden.

Ein bekanntes in-situ-Verfahren stellt die Extinktionsmessung dar, bei der die Trübung eines durch das Probengas durchtretenden Lichtstrahls, folglich die Summe von Streuung und Absorption, gemessen wird. Für diese Wechselwirkungen ist das Verhältnis von Wellenlänge λ_w und dem Partikelradius r entscheidend. Dabei werden drei verschiedene Bereiche unterschieden:

- | | | |
|-----|---------------------|--------------------|
| I | $r \gg \lambda_w$ | geometrische Optik |
| II | $r \cong \lambda_w$ | Mie Theorie |
| III | $r \ll \lambda_w$ | Rayleigh-Streuung |

Bei sichtbarem Licht und Feinpartikeln ist man im Allgemeinen in den Bereichen II und III (Burtscher, 2004). Im Rayleigh-Bereich gilt, dass die Absorption proportional zur Masse der Partikel ist (Lehre, 2005).

Entsprechende Geräte, die sich diese Wechselwirkungen zu Nutze machen, sind bekannt als Trübungsmessgeräte oder Opazimeter (van Basshuysen und Schäfer, 2004). Diese Methode erlaubt eine Echtzeitmessung, z.B. am freien Auspuffstrahl oder durch eine Probeentnahme und ist ein weit verbreitetes Verfahren sowohl für Emissions- als auch Immissionsmessungen. Für Partikel kleiner $0,05\ \mu\text{m}$ fällt die Intensität des gestreuten Lichts mit R^6 ab, die Streuung mit R^3 ; dadurch wird dieses Verfahren für sehr kleine Partikel unempfindlich (Burtscher, 2004). Durch künstliche Vergrößerung in übersättigtem Butanol-dampf ist es jedoch möglich, auch feine und ultrafeine Partikel optisch zu messen. Dies ist das Prinzip des Kondensationspartikelzählers (Condensation Particle Sizer – CPC).

Eine neue Entwicklung stellt das ad hoc Aufheizen der Partikel mit einem Laser hoher Intensität auf etwa 4000 K dar. Aus der maximalen Intensität des von den Partikeln dabei abgestrahlten Lichtes kann auf die Massenkonzentration im Probevolumen zurückgerechnet werden, während das Abklingverhalten Rückschlüsse auf den mittleren Primärpartikeldurchmesser erlaubt. Dieses als laserinduzierte Inkandeszenz (LII) bekannte Verfahren wird vorwiegend für die Messung von elementarem Kohlenstoff verwendet. Diese Methode zeichnet sich durch eine hohe Empfindlichkeit aus und ist somit für die Partikelmessung an modernen Motoren mit geringen Partikelemissionen geeignet. Allerdings ist dieses Verfahren auch mit hohen Betriebskosten verbunden (Burtscher, 2005).

Zur Bestimmung der Partikeloberfläche werden insbesondere zwei Verfahren eingesetzt. Bei der Diffusionsladung erhalten die Partikel durch Anlagerung von Ionen (die durch Corona-Entladung erzeugt werden) eine elektrische Ladung, die sie nach der Abscheidung an einen Messfilter wieder abgeben. Die Zahl der Ladungen entspricht dabei der aktiven Oberfläche der Partikel und damit ihrer Beweglichkeit. Bei vorheriger Klassierung kann das Signal auch bezüglich der Anzahl ausgewertet werden. Da die Ionen-Anlagerung unabhängig ist von der Substanz der Partikel, werden sämtliche Partikel gleich bewertet (van Basshuysen und Schäfer, 2004). Ein bekanntes und weitgehend etabliertes Messinstrument stellt der Electrical Low Pressure Impactor (ELPI) dar, auf dessen Funktionsprinzip in Kapitel 4.1.4.2 näher eingegangen wird.

Wird die elektrische Aufladung der Partikel über Photoemission durch UV-Bestrahlung vorgenommen, so hängt die Gesamtladung eines Partikels neben seiner aktiven Oberfläche auch von seiner chemischen Zusammensetzung ab: Dieselrußpartikel zeigen aufgrund ihrer PAK-Belegung eine hohe photoelektrische Ausbeute, Aschepartikel eine geringere, Flüssigkeitströpfchen reagieren praktisch gar nicht (van Basshuysen und Schäfer, 2004).

Neben der Bestimmung der Eigenschaften der Partikel ist die Größenklassierung in-situ ein wichtiges Element der Partikelmesstechnik. Für die Klassierung nach dem aerodyna-

mischen Durchmesser kommen dazu strömungsdynamische Systeme wie Impaktoren, Zyklone und Zentrifugen in Frage.

Für die Klassierung nach dem Mobilitätsdurchmesser, der im Bereich der Verbrennungsaerosole die größte Bedeutung hat, kommen vor allem die beiden folgenden Verfahren zum Einsatz.

Im differentiellen Beweglichkeitsanalysator erfahren die elektrisch geladenen Partikel im zylindrischen elektrischen Feld eine radiale Driftbewegung. Durch Wahl der Spannung und des Durchsatzes gelangt nur eine ganz bestimmte schmalbandige Größenklasse zum Ausströmschlitz, das monodisperse Aerosol, das von hier aus der Messung, z.B. einem Zählverfahren, zugeführt werden kann. Ein etabliertes Messinstrument, auf dessen Funktionsprinzip an anderer Stelle noch genauer eingegangen wird, ist der Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS).

Eine weitere Methode Partikel zu messen, besteht darin, die unterschiedlich schnelle Diffusion der Partikel aufgrund der Brownschen Molekularbewegung auszunutzen. Dabei diffundieren kleinere Partikel schneller als große. In den sogenannten Diffusionsbatterien werden Netze oder Blenden hintereinander geschaltet. In jeder Stufe der Diffusionsbatterie werden die kleineren Partikel anteilig am stärksten zurückgehalten, da diese durch Diffusion mit dem Netz oder der Blende kollidieren und so dem Messgas entzogen werden. Aus der Partikelabnahme von einer Stufe zur nächsten lässt sich dann die Größenverteilung bestimmen (Bechmann et al., 2002).

Bei den Verfahren der Partikelgrößenbestimmung dürfen auch Betrachtungen zur Form bzw. Struktur nicht außer acht gelassen werden. Hierzu werden vor allem elektronenmikroskopische Verfahren herangezogen, die neben dem rein optischen Erscheinungsbild auch statistische Aussagen, wie beispielsweise zum FERET- oder MARTIN-Durchmesser, sowie geometrische Partikelabmessungen, wie dem Durchmesser des flächenäquivalenten Kreises, zulassen (van Basshuysen und Schäfer, 2002).

Neben der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM), die sich in der Vergangenheit, bedingt durch die schonende Probenahmetechnik, als sehr nützlich erwiesen hat (Tschöke und Franke, 2002; Lee et al., 2003; Park et al., 2004), kommt nach wie vor auch die Rasterelektronenmikroskopie (REM) zum Einsatz (Armas et al., 2001; Lapuerta et al., 2003a).

Mittels chemischer Analysentechniken, wie Chromatographie oder Spektroskopie, ist die Bestimmung der Partikelzusammensetzung möglich. Am häufigsten werden dafür Partikelfilter oder Impaktorstufen herangezogen.

Nachfolgend sind noch einmal die vorgestellten Partikelmesssysteme mit ihren Vor- und Nachteilen im Hinblick auf ihren möglichen Einsatz am Motorenprüfstand aufgelistet.

Tabelle 3-1: Vor- und Nachteile verschiedener Partikelmesstechniken

Methode	Charakterisierung	Vorteile	Nachteile
Gravimetrie	Masse	<ul style="list-style-type: none"> • einfache Handhabbarkeit • einfache Kalibrierung • genormtes Verfahren • geringe Anfälligkeiten gegenüber Querempfindlichkeiten 	<ul style="list-style-type: none"> • Informationen nur über Gesamtmasse • zeitaufwendige Konditionierung der Filter erforderlich (Temperatur und Feuchtigkeit)
Thermische Analyse	Masse	<ul style="list-style-type: none"> • hohe Empfindlichkeiten • (10-200 mg) 	<ul style="list-style-type: none"> • nicht alle Partikelbestandteile werden erfasst
Tampered Element Oscillating Microbalance (TEOM)	Masse	<ul style="list-style-type: none"> • hohe zeitliche Auflösung (0,5 s) • hohe Empfindlichkeit • (10-100 mg) 	<ul style="list-style-type: none"> • Artefaktbildung durch Aufnahme von Wasser (Proben müssen trocken sein) • Querempfindlichkeiten gegenüber Druck- und Temperaturschwankungen • nicht für transiente Motortestläufe geeignet
Quartz Crystal Microbalance (QCM)	Masse	<ul style="list-style-type: none"> • hohe zeitliche Auflösung (MHz) • Hohe Empfindlichkeit (ng) 	<ul style="list-style-type: none"> • Empfindlichkeit gegenüber Überladungen (< 150 ng)
Coulometrie	Zusammensetzung	<ul style="list-style-type: none"> • genormtes Verfahren • einfache Handhabung • liefert Informationen über Anteil an elementarem und organischen Kohlenstoff 	<ul style="list-style-type: none"> • zeitintensives und teures Analysenverfahren • nicht für transiente Motortestläufe geeignet • anorganischer Kohlenstoff wird nicht mit erfasst

Methode	Charakterisierung	Vorteile	Nachteile
Impaktoren	Masse und Größe	<ul style="list-style-type: none"> • einfache Handhabbarkeit • hohe thermische Belastbarkeit, dadurch ist Probenahme aus Rohabgas möglich • Impaktorscheiben können zu weiteren Untersuchungen verwendet werden (chemisch, mikroskopisch) 	<ul style="list-style-type: none"> • zeitintensiv, da jede Impaktorscheibe einzeln ausgewogen werden muss • keine Aussage über Partikelanzahl • nicht kalibrierbar
Opazimeter	Volumen	<ul style="list-style-type: none"> • hohe zeitliche Auflösung (0,1 s) • etablierte Messmethode 	<ul style="list-style-type: none"> • Querempfindlichkeit gegenüber NO₂
Condensation Particle Sizer (CPC)	Anzahl	<ul style="list-style-type: none"> • einfache Handhabbarkeit • elektronische Auswertung und Archivierung der Messdaten • sekundliches Auflösungsvermögen • zertifizierte Methode für zukünftige Gesetzgebungen (Euro 5; 6; Euro VI) (Krinke et al., 2008) 	<ul style="list-style-type: none"> • empfindlich gegenüber Temperaturschwankungen und Vibrationen • Informationen lediglich zur Gesamtanzahl • nicht kalibrierbar
Laserinduzierte Inkandeszenz (LII)	Masse und Anteil elementarer Kohlenstoff	<ul style="list-style-type: none"> • hohe Empfindlichkeit (< 5 µg/m³) • Sensorsignal direkt und linear empfindlich auf Rußkonzentration • gleichzeitige Erfassung von Partikelmasse und Anteil an elementarem Kohlenstoff • minimale Querempfindlichkeit • hohe zeitliche Auflösung (≤ 1 s) • elektronische Auswertung und Archivierung der Messdaten 	<ul style="list-style-type: none"> • sehr hohe Kosten • Kalibriermethode nicht etabliert

Methode	Charakterisierung	Vorteile	Nachteile
Electrical Low Pressure Impactor (ELPI)	Masse, Größe und Anzahl	<ul style="list-style-type: none"> hohe zeitliche Auflösung (1 s) geeignet für transiente Motor-testläufe elektronische Auswertung und Archivierung der Messdaten 	<ul style="list-style-type: none"> geringe Empfindlichkeit für Partikel > 1µm nicht kalibrierbar
Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS)	Größe und Anzahl	<ul style="list-style-type: none"> einfache Handhabbarkeit elektronische Auswertung und Archivierung der Messdaten Abdeckung des Emissionsbereichs von Dieselmotoren (nm) 	<ul style="list-style-type: none"> nicht für transiente Motortestläufe geeignet nicht kalibrierbar Auflagen durch Strahlenschutzverordnung aufgrund einer internen radioaktiven Quelle (eingeschränkte Mobilität)
Diffusionsbatterien	Größe und Anzahl	<ul style="list-style-type: none"> sekundliches Auflösungsvermögen der Partikelgrößenverteilung einfache Handhabbarkeit elektronische Auswertung und Archivierung der Messdaten Abdeckung des Emissionsbereichs von Dieselmotoren (nm) 	<ul style="list-style-type: none"> für transiente Motor-testläufe nur bedingt geeignet nicht kalibrierbar
Transmissions-elektronenmikroskop (TEM)	Morphologie	<ul style="list-style-type: none"> morphologische Auswertung von Partikelpollen schonende Probenahmetechnik Beobachtung von flüssigen Partikelanteilen möglich 	<ul style="list-style-type: none"> zeitaufwendiges und teures Analyseverfahren
Rasterelektronenmikroskop (REM)	Morphologie	<ul style="list-style-type: none"> morphologische Auswertung von Partikelfiltern oder Impaktorscheiben 	<ul style="list-style-type: none"> zeitaufwendiges und teures Analyseverfahren

4 Grundlagen der verwendeten Partikelmessstechnik

In diesem Kapitel werden die physikalischen Grundlagen näher erläutert, auf denen die Arbeitsweise der eingesetzten Partikelmessgeräte beruht.

Detaillierte Ausführungen zu den theoretischen Grundlagen finden sich bei Hinds (1999), Leschonski (2000), van Basshuysen und Schäfer (2004) sowie bei Burtscher (2004), die für die folgenden Beschreibungen herangezogen wurden.

Partikel haben in der Regel keine geometrisch regelmäßigen Formen, über die sie einfach beschrieben werden können. Für die Beschreibung und messtechnische Erfassung von Partikeln wird häufig der aerodynamische oder der Mobilitätsdurchmesser verwendet.

4.1 Aerodynamischer Durchmesser

Der aerodynamische Durchmesser ist eine abstrakte Größe zur Beschreibung des Verhaltens eines gasgetragenen Partikels beliebiger Form und Dichte. Dabei wird das Partikel unabhängig von seiner realen Form mit der Idealform einer Kugel beschrieben, die sich in einem ruhenden Gas befindet und unter der Einwirkung der Schwerkraft eine stationäre Sinkgeschwindigkeit einnimmt. Die Sinkgeschwindigkeit w_s einer Kugel lässt sich mit der nachfolgenden allgemeinen Gleichung beschreiben:

$$w_s^2 = \frac{4}{3} \frac{1}{c_w(Re)} \frac{\Delta\rho}{\rho_G} \cdot g \cdot d \quad \text{Gl. 4-1}$$

mit

$\Delta\rho$	$\rho_P - \rho_G$
ρ_P	Dichte des Partikels
ρ_G	Dichte des umgebenden Gases
g	Erdbeschleunigung (9,81 m/s ²)
d	Partikeldurchmesser
$c_w(Re)$	Widerstandsbeiwert einer Kugel als Funktion der Reynoldszahl Re
w_s	Sinkgeschwindigkeit

Der Widerstandsbeiwert c_w ist abhängig von der dimensionslosen Reynoldszahl Re . Sie ergibt sich aus dem Verhältnis der Trägheitskräfte zu den Reibungskräften, die an einem umströmten Partikel anliegen.

$$Re = \frac{\rho_G \cdot w_s \cdot d}{\eta_G} \quad \text{Gl. 4-2}$$

Wobei η_G für die dynamische Viskosität des umgebenden Gases steht. Der Widerstandsbeiwert c_w liegt für Reynoldszahlen unterhalb von 0,25 in einer Größenordnung von größer $1 \cdot 10^2$. Dieser Bereich wird als laminarer oder auch Stokesscher Bereich bezeichnet. Liegen die Reynoldszahlen in einem Bereich zwischen 0,25 und $2 \cdot 10^3$, so wird von einem Übergangsbereich gesprochen und die Werte für c_w liegen zwischen $1 \cdot 10^2$ und etwa 0,45. Bei Reynoldszahlen mit Werten größer $2,3 \cdot 10^3$ befinden sich die zu betrachtenden Partikel in einem sogenannten turbulenten Bereich, in dem c_w zumindest bis zu Reynoldszahlen von $2 \cdot 10^5$ einen konstanten Wert von 0,45 annimmt.

Partikel aus der dieselmotorischen Verbrennung fallen in den Stokesschen Bereich mit Reynoldszahlen kleiner 0,25. Für diesen Bereich gilt für den Widerstandsbeiwert folgender Zusammenhang:

$$c_w = \frac{24}{Re} \quad \text{Gl. 4-3}$$

Die Verknüpfung der Gleichungen 4-1 und 4-3 führt zu folgendem Zusammenhang zwischen der Sinkgeschwindigkeit und dem Partikeldurchmesser:

$$w_s = \frac{(\rho_P - \rho_G) \cdot g \cdot d^2}{18 \cdot \eta_G} \quad \text{Gl. 4-4}$$

Gleichung 4-4 macht deutlich, dass kleine Änderungen im Partikeldurchmesser einen starken Einfluss auf die Sinkgeschwindigkeit haben.

Die bisher geführten Betrachtungen haben sich auf den Idealfall eines kugelförmigen Partikels bezogen. Oftmals weichen die tatsächlichen geometrischen Formen allerdings von diesem Idealfall ab. Aus diesem Grund muss der Partikeldurchmesser d aus Gleichung 4-4 für die Beschreibung von unregelmäßig geformten Partikeln durch den Äquivalentdurchmesser $d_{\text{äq}}$ ersetzt werden. Dabei entspricht $d_{\text{äq}}$ dem Durchmesser einer Kugel, die unter den gleichen Bedingungen die gleiche Sinkgeschwindigkeit aufweist wie das zu betrachtende unregelmäßig geformte Partikel.

Durch Umformung von Gleichung 4-4 ergibt sich $d_{\text{äq}}$ zu:

$$d_{\text{äq}} = \sqrt{\frac{18 \cdot \eta_G \cdot w_s}{g \cdot (\rho_p - \rho_G)}} \quad \text{Gl. 4-5}$$

Somit kann aus der ermittelten Sinkgeschwindigkeit auf den Äquivalentdurchmesser zurückgeschlossen werden (Hinds, 1999; Leschonski, 2000).

Diese Gleichung besitzt allerdings lediglich für Partikel im Größenbereich zwischen 1 und 50 µm Gültigkeit, da für das Stokessche Widerstandsgesetz angenommen wird, dass das umgebende Gas an der Partikeloberfläche anhaftet. Dieselrußpartikel hingegen weisen typischerweise Äquivalentdurchmesser zwischen 10 und 500 nm auf (Kittelson et al., 2002). Der Durchmesser liegt somit im Bereich der mittleren freien Weglänge der umgebenden Gasmoleküle. Aufgrund der niedrigeren Widerstandskraft zwischen Partikeloberfläche und Gasmolekülen sedimentieren Partikel mit abnehmendem Äquivalentdurchmesser mit einer höheren Sinkgeschwindigkeit, als es mit Gleichung 4-5 wiedergegeben wird. Aus diesem Grund muss ein Korrekturfaktor für Partikel kleiner 1 µm eingeführt werden. Der sogenannte Cunningham-Faktor C_c kann nach der Gleichung von Knudsen und Weber aus dem Jahr 1911 berechnet werden:

$$C_c = 1 + \frac{2 \cdot l}{d} \left[1,257 + 0,4 \exp \left[-\frac{0,55 \cdot d}{l} \right] \right] \quad \text{Gl. 4-6}$$

mit

l mittlere freie Weglänge der Gasmoleküle

Mit Einführung von C_c ergibt sich für die Sinkgeschwindigkeit für Partikel kleiner 1 µm:

$$w_s = \frac{(\rho_p - \rho_G) \cdot g \cdot d^2}{18 \cdot \eta_m} \cdot C_c \quad \text{Gl. 4-7}$$

Um zudem auch die nichtsphärische Form der zu betrachtenden Partikel mit zu berücksichtigen, wird der Formfaktor χ eingeführt. Dieser setzt den Luftwiderstand eines nicht-sphärischen Partikels dem eines kugelförmigen Partikels mit gleichem Volumen und gleicher Sinkgeschwindigkeit gegenüber. Nach Einbeziehung des Formfaktors χ in Gleichung 4-7 ergibt sich die Sinkgeschwindigkeit mit:

$$w_s = \frac{(\rho_p - \rho_G) \cdot g \cdot d^2}{18 \cdot \eta_m \cdot \chi} \cdot C_c \quad \text{Gl. 4-8}$$

Um das Partikelverhalten hinsichtlich der Inhalierbarkeit zu charakterisieren, wird der aerodynamische Durchmesser angegeben. Dieser ist definiert als der Durchmesser einer Kugel mit der Einheitsdichte von $\rho_0 = 1 \text{ g/cm}^3$, deren Sinkgeschwindigkeit w_{Sae} in ruhender Luft der Sinkgeschwindigkeit des betrachteten Partikels entspricht. Es gilt also:

$$w_{Sae} = w_s \quad \text{Gl. 4-9}$$

Unter Beachtung dieser Definition ergibt sich aus Gleichung 4-9:

$$\frac{\rho_0 \cdot d_{ae}^2 \cdot g \cdot C_c}{18 \cdot \eta_G} = \frac{\rho_p \cdot d_{aq}^2 \cdot g \cdot C_c}{18 \cdot \eta_G \cdot \chi} \quad \text{Gl. 4-10}$$

Für den aerodynamischen Durchmesser d_{ae} ergibt sich nach Umformung folgende Beziehung zum Äquivalentdurchmesser:

$$d_{ae} = d_{aq} \sqrt{\frac{\rho_p}{\rho_0 \cdot \chi}} \quad \text{Gl. 4-11}$$

Bei der messtechnischen Erfassung und Charakterisierung von Partikeln, beispielsweise mit Impaktoren, müssen die bisher getroffenen Aussagen an die veränderten Bedingungen entsprechend angepasst werden. Die bisherigen Betrachtungen bezogen sich auf ein Partikel, das sich in einer ruhenden Umgebung befindet und unter Wirkung der Schwerkraft durch eine stationäre Sinkgeschwindigkeit charakterisiert ist. In einem Impaktor sind die Partikel beschleunigten Bewegungen auf sinkgeschwindigkeitsabhängigen Bahnkurven in einem Strömungsraum unterworfen. Verschiedene Strömungsräume dienen dabei als Trennzonen, um Partikel entsprechend ihrer Größe und Trägheit aus dem Aerosolstrom abzutrennen.

Für die Auslegung eines Impaktors werden die Bahnkurven der in den Trennzonen vorliegenden Strömungsbedingungen berechnet. Unter der Annahme eines kugelförmigen Partikels mit einer Reynoldszahl kleiner 0,25 und einer konstanten Strömungsgeschwindigkeit w_s lassen sich nach Leschonski (2000) für die horizontale Bewegungsrichtung mit der

Ortskoordinate x und die vertikale Bewegungsrichtung mit der Ortskoordinate y die Gleichungen 4-12 und 4-13 berechnen.

$$\frac{dw_{\text{rel},x}}{w_{\text{rel},x}} = -\frac{g}{w_s} dt \quad \text{Gl. 4-12}$$

$$\frac{dw_{\text{rel},y}}{w_s + w_{\text{rel},y}} = -\frac{g}{w_s} dt \quad \text{Gl. 4-13}$$

mit

$w_{\text{rel},x}$ Relativgeschwindigkeit in Richtung der Ortskoordinate x

$w_{\text{rel},y}$ Relativgeschwindigkeit in Richtung der Ortskoordinate y

Auf den Gleichungen 4-12 und 4-13 beruhen auch die einzelnen Trennstufen wie sie beispielsweise im Berner-Impaktor bzw. ELPI verwendet werden. Auf die Funktionsprinzipien dieser zwei Messsysteme soll nun im Folgenden näher eingegangen werden.

4.2 Berner-Niederdruckimpaktor

Bei Impaktoren werden Partikel unter Ausnutzung ihrer Trägheitseffekte aerodynamisch separiert. Auf einer Kaskade hintereinander geschalteter Impaktorstufen werden Partikel, die einen definierten Durchmesser überschreiten, vom Aerosol getrennt und können anschließend gewogen und analysiert werden.

Jede einzelne Impaktorstufe besteht im Wesentlichen aus einer Düsenplatte, einem Distanzring und einer Prallplatte, auf der sich eine Sammelfolie befindet (Abbildung 4-1).

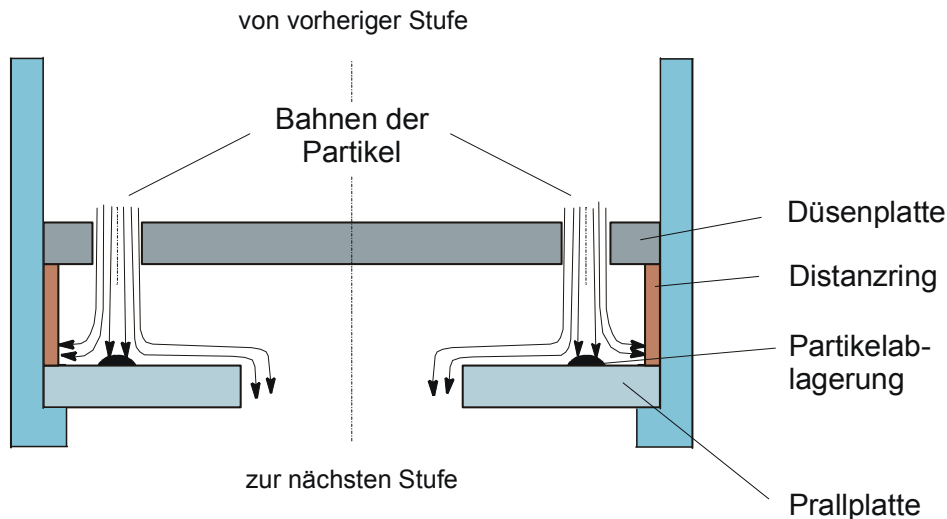


Abbildung 4-1: Schematische Darstellung einer Impaktorstufe (Hinds, 1999).

In der Impaktorstufe wird der Aerosolstrom durch die Bohrungen der Düsenplatte hindurch in Richtung Prallplatte beschleunigt. Hier erfährt der Aerosolstrom eine Ablenkung um 90° und wird zur nächsten Impaktorstufe weitergeleitet. Durch die Höhe des Distanzringes zwischen Düsenplatte und Prallplatte sowie dem Durchmesser der Bohrungen in der Düsenplatte ist ein natürliches Hindernis vorgegeben. Partikel, die aufgrund ihrer Masse eine zu hohe Trägheit besitzen, können der Strömungsumlenkung nicht mehr folgen und werden auf der Sammelfolie der entsprechenden Impaktorstufe abgeschieden. Die übrigen Partikel werden zur nächsten Impaktorstufe weitergeleitet, in der die nächst kleinere Partikelfraktion vom Aerosolstrom abgetrennt wird (Burtscher, 1999).

Dieser Vorgang setzt sich gemäß der Anzahl an vorhandenen Impaktorstufen weiter fort. Jede Impaktorstufe ist dabei so ausgelegt, dass diejenigen Partikel abgeschieden werden, die größer oder gleich dem aerodynamischen Trenndurchmesser der jeweiligen Stufe sind. Der Trenndurchmesser wird definiert durch den Abstand von Düsenplatte zu Prallplatte und den Durchmessern der Düsenbohrungen. Unter Berücksichtigung der Stokeszahl Stk_{50} , die eine dimensionslose Kennzahl ist, welche das Verhältnis von Widerstandskraft zu Reibung beschreibt, kann der aerodynamische Trenndurchmesser $d(ae)_{50}$ nach Gleichung 4-14 beschrieben werden.

$$d(ae)_{50} = \sqrt{\frac{9\pi Stk_{50} \eta_G d_D^3 N_D}{4 C_c \rho_P V_D}} \quad \text{Gl. 4-14}$$

mit

Stk_{50}	Stokeszahl
N_D	Anzahl der Düsen
V_D	Volumenstrom
d_D	Düsendurchmesser

In mehrstufigen Impaktoren nimmt die Distanz zwischen Düsenplatte zu Prallplatte von Stufe zu Stufe ab, woraus eine Druckerniedrigung von 10 hPa resultiert (Steinweg, 2008). Des Weiteren nimmt auch der Durchmesser der Düsenbohrungen von Stufe zu Stufe ab, daraus folgt eine Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit. Durch die kontinuierliche Druckerniedrigung die mit der gleichzeitigen Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit verbunden ist, ist auch die Abscheidung kleinerer Partikel möglich. Mit kommerziellen Impaktoren können somit entsprechend der Auslegungen der einzelnen Impaktorstufen Trenngrenzen kleiner 10 nm erzielt werden (Steinweg, 2008; Dekati, 2003).

Da die Strömungsgeschwindigkeit in den Impaktorstufen der für die Abscheidung entscheidende Parameter ist, muss der Volumenstrom konstant gehalten werden. Die Trenngrenzen in einem Impaktor besitzen nur Gültigkeit für einen definierten Volumenstrom und spezifizierte thermodynamische Zustandsgrößen eines angegebenen Trägergases (meist Luft). Die Einflüsse von Temperaturänderungen auf die spezifizierten Trenngrenzen lassen sich durch die Verwendung einer kritischen Düse unmittelbar hinter dem Impaktor eliminieren, sofern sichergestellt ist, dass über die kritische Düse ein Druckabfall um mindestens den Faktor 0,528 erzielt wird. In diesem Fall erreicht die Strömung in der kritischen Düse Schallgeschwindigkeit, wodurch sich Schwankungen der Pumpenleistungen nicht mehr stromaufwärts in den Impaktor fortpflanzen können.

Der für diese Arbeit verwendete Berner-Niederdruckimpaktor vom Typ LPI 25/0,15/ 2 besteht aus zehn Impaktorstufen, die bis zu 250 Düsenbohrungen pro Impaktorstufe aufweisen, wodurch ein Volumenstrom von 25,6 L/Min erreicht wird. Mit diesem Berner-Niederdruckimpaktor ist es möglich, Partikel mit aerodynamischen Durchmessern von 15 nm bis 16 μm zu separieren. In Tabelle 4-1 sind die entsprechenden technischen Daten zusammengefasst.

Tabelle 4-1: Technische Daten des Berner-Niederdruckimpaktors

Stufe	Aerodynamischer Äquivalentdurchmesser d_{ae} [μm]	Anzahl der Düsenbohrungen
11	$\geq 16,0$	1
10	8,0 – 16,0	12
9	4,0 – 8,0	24
8	2,0 – 4,0	44
7	1,0 – 2,0	46
6	0,5 – 1,0	25
5	0,25 – 0,5	18
4	0,125 – 0,25	25
3	0,06 – 0,125	125
2	0,03 – 0,06	125
1	0,015 – 0,03	250
Volumenstrom [L/Min] bei 20°C und 1013 mbar		25,6
Betriebsdruck an der kritischen Düse [mbar]		40

Die Auswertung der einzelnen Impaktorstufen liefert beim Berner-Niederdruckimpaktor lediglich eine Aussage zur Masse an Partikeln in verschiedenen Größenfraktionen. Werden die Partikel zuvor elektrisch geladen, so liefert die abgeschiedene elektrische Ladung ein unmittelbares Echtzeit-Signal, welches Rückschlüsse auf die Anzahl der Partikel in den verschiedenen Impaktorstufen zulässt. Dieses Prinzip wird beim Electrical Low Pressure Impactor (ELPI) genutzt.

4.3 Electrical Low Pressure Impactor (ELPI)

Beim ELPI handelt es sich um ein Echtzeit-Partikelmessgerät der Firma Dekati, welches den Größenbereich von 30 nm bis 10 μm abdeckt. Zur Partikelabscheidung verwendet das ELPI einen Kaskadenimpaktor. Dieser ist aus 13 Stufen aufgebaut, von denen die erste Stufe als Vorabscheider fungiert und die zwölf weiteren Stufen elektronisch ausgewertet werden. Abbildung 4-2 veranschaulicht das Messprinzip des ELPI.

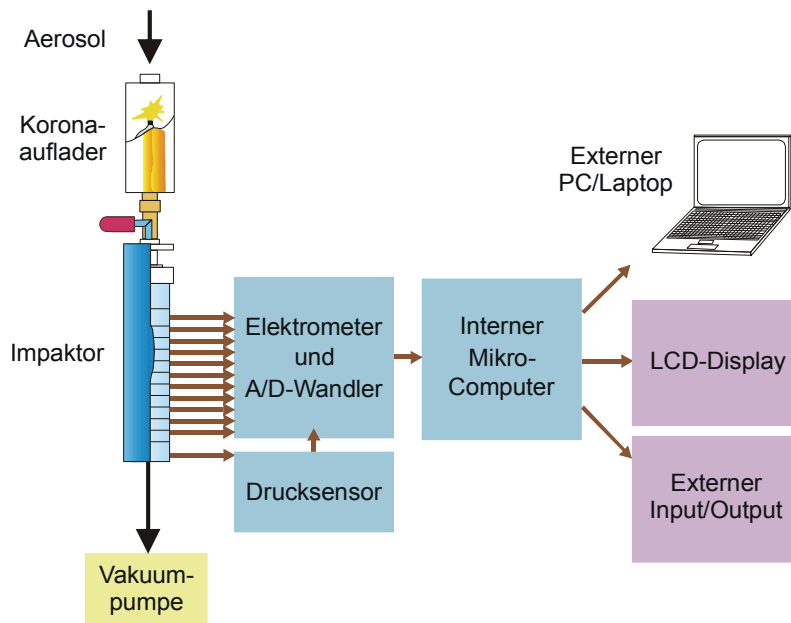


Abbildung 4-2: Funktionsprinzip des ELPI (Dekati, 2002)

Die zu untersuchende Aerosolprobe wird über eine Mehrlochsonde, die sich am Ende des Abgasverdünnungstunnels befindet, zunächst durch eine Vorkammer geleitet. Hier werden die Partikel durch die von einer Koronaentladung produzierten Ionen unipolar aufgeladen. Partikel kleiner $2\text{ }\mu\text{m}$ erfahren über den Mechanismus der Diffusionsladung eine unipolare Aufladung, sobald sie aufgrund ihrer Brownschen Molekularbewegungen mit den Ionen kollidieren. Bei größeren Partikeln hingegen kommt der Mechanismus der Feldaufladung zum Tragen (Moisio, 1999).

Im Anschluss an die Aufladung gelangen die Partikel in den Impaktor, in der die Partikel entsprechend ihres Trägheitsverhaltens getrennt werden. Jede der 13 Impaktorstufen besteht wie bereits zuvor ausgeführt aus einer Düsen- und einer Prallplatte. Die technischen Daten des Kaskadenimpaktors sind in Tabelle 4-2 zusammengefasst.

Tabelle 4-2: Technische Daten des ELPI-Kaskadenimpaktors

Stufe	Aerodynamischer Äquivalentdurchmesser d_{ae} [μm]	Anzahl der Düsenbohrungen	Druck [kPa]
Einlass	-	-	101,33
13	$\geq 10,00$	1	101,32
12	6,74-10,00	1	101,29
11	4,03-6,74	3	101,24
10	2,41-4,03	14	101,18
9	1,61-2,41	17	101,01
8	0,957-1,610	20	100,51
7	0,619-0,957	48	99,66
6	0,386-0,619	50	97,08
5	0,264-0,386	27	88,80
4	0,156-0,264	19	67,96
3	0,094-0,156	21	38,53
2	0,055-0,094	58	21,70
1	0,028-0,055	69	10,00

Während der Klassierung im Impaktor geben die Partikel ihre Ladung auf der entsprechenden Impaktorstufe wieder ab. Der daraus resultierende Stromfluss ist proportional zur Partikelanzahl und wird von einem Elektrometer im Femto-Amperebereich gemessen. Da jede Impaktorstufe jeweils über ein eigenes Elektrometer verfügt, werden die einzelnen Impaktorstufen mit Hilfe von Teflonringen elektrisch voneinander isoliert. Mit Kenntnis der Aufladeeffizienz, welche eine Funktion der Partikelgröße ist, und der Abscheidecharakteristik des Kaskadenimpaktors kann die Stromstärke jeder einzelnen Stufe in eine Partikelgrößenverteilung umgerechnet werden. Diese Größenverteilung ist dabei stets auf den aerodynamischen Durchmesser der Partikel bezogen (Dekati, 2001).

Mit Hilfe eines Computers und einer Auswertungs-Software, die im Wesentlichen der Speicherung der Daten dient, ist eine Echtzeit-Messung möglich. Da das ELPI sekundlich auf Veränderungen in der Aerosolzusammensetzung reagiert, ist es besonders für die Messung an transienten Prozessen geeignet. Ein weiterer Vorteil ist die simultane Messung bzw. Ergebnisdarstellung aller Impaktorstufen. Somit liegen zu jedem beliebigen Zeitpunkt der Messdauer die Partikelkonzentrationen für sämtliche Größenfraktionen vor.

4.4 Elektrischer Mobilitätsdurchmesser

Für sehr kleine Partikel ($< 200 \text{ nm}$) überwiegen die infolge von Brownschen Molekularbewegungen von den Molekülen auf das Partikel übertragenen Stoßkräfte gegenüber den Scherkräften und gegenüber den Massekräften. Partikel in diesem Größenbereich werden mit Hilfe des Mobilitätsdurchmessers charakterisiert.

In diesem sogenannten molekularen Bereich verhält sich die auf das Partikel übertragbare Kraft F proportional zur Querschnittsfläche des Partikels ($\sim A^2$). Kraft und Sinkgeschwindigkeit w_s sind zueinander proportional:

$$F \sim \frac{A_q \cdot w_s}{l} \quad \text{Gl. 4-15}$$

mit

A_q Querschnittsfläche des Partikels

F Kraft, die auf das Partikel einwirkt = Reibungskraft

Für die Beweglichkeit b gilt: $b = w_s/F$, somit ist die Beweglichkeit sehr kleiner Partikel proportional zu $1/A_q$. Als Mobilitätsdurchmesser wird der Durchmesser einer Kugel definiert, welche die gleiche Beweglichkeit besitzt wie das betrachtete Partikel. Bei Einwirkung einer bestimmten Kraft auf ein Partikel ist es somit möglich, den Mobilitätsdurchmesser aus der Driftgeschwindigkeit zu ermitteln.

Diese Gesetzmäßigkeit wird bei der Messung von geladenen Partikeln ausgenutzt, die einem elektrischen Feld ausgesetzt sind.

Bei der Detektion von Partikeln mit ladungsbasierten Messgeräten erfahren die Partikel eine definierte Aufladung. Generell stehen für die Aufladung von Partikeln drei verschiedene Mechanismen zur Verfügung. Die Aufladung erfolgt mittels Ionen, die infolge von Koronaentladungen, durch radioaktive Strahler oder die Photoemission erzeugt werden können (Hinds, 1999).

Für Partikel $< 0,2 \text{ }\mu\text{m}$ ist die Diffusionsaufladung von Bedeutung, da die Ionen aufgrund der Brownschen Molekularbewegungen zu den Partikeln diffundieren und sich dort anlagern (Leschonski, 2000). Diese Art der Aufladung ist unabhängig von einem äußeren elektrischen Feld und vom Partikelmateriale (Hinds, 1999). Die durchschnittliche Partikellaadung kann mit Gleichung 4-16 beschrieben werden, die auf einer Boltzmann-Verteilung beruht. Die Materialeigenschaften werden in dieser Gleichung durch die Dielektrizitätskonstante ϵ_0 mit berücksichtigt.

$$q_{\text{diff}} = \frac{4 \cdot \pi \cdot \varepsilon_0 \cdot d \cdot k \cdot T}{2 \cdot e^2} \cdot \ln \left(1 + \frac{e^2 \cdot d \cdot w_i \cdot N_0 \cdot t}{4 \cdot \varepsilon_0 \cdot k \cdot T} \right) \quad \text{Gl. 4-16}$$

mit

q_{diff}	Partikelladung durch Diffusion
ε_0	Dielektrizitätskonstante
k	Boltzmann-Konstante
T	absolute Temperatur
e	Elementarladung
w_i	mittlere thermische Partikelgeschwindigkeit
N_0	Ionenkonzentration
t	Verweilzeit der Partikel in der Aufladezone

Für Partikel $< 0,05 \mu\text{m}$ wird die Ladungsverteilung durch die Boltzmann-Verteilung nicht ausreichend genug wiedergegeben. Für diese Partikelgrößen ist es sinnvoller, die Ladungsverteilung mit der Verteilung nach Fuchs zu beschreiben, die von Wiedensohler (1988) durch die Einführung einer Approximation stark vereinfacht worden ist.

$$f(N) = 10 \left[\sum_{i=0}^5 a_i(N) \cdot \left(\log \frac{d}{\text{nm}} \right)^i \right] \quad 4-17$$

mit

d	Partikeldurchmesser in nm
N	Anzahl der Elementarladungen auf dem Partikel

und mit den Koeffizienten a_i :

Tabelle 4-3: Koeffizienten nach Wiedensohler (1988)

N	-2	-1	0	1	2
a_0	-26,3328	-2,3197	-0,0003	-2,3484	-44,4756
a_1	35,9044	0,6175	-0,1044	0,6044	79,3772
a_2	-21,4608	0,6201	0,3073	0,4800	-62,8900
a_3	7,0867	-0,1105	-0,3372	0,0013	26,4492
a_4	-1,3088	-0,1260	0,1023	-0,1553	-5,7480
a_5	0,1051	0,0297	-0,0105	0,0320	0,5049

Für Partikel größer 0,05 µm erfolgt die Aufladung vor allem über den Mechanismus der Feldauffüllung. Hierbei bewegen sich die von einer Ionenquelle erzeugten Ionen in einem elektrischen Feld entlang der Feldlinien. Treffen die Ionen bei ihrer Wanderung auf ein Partikel, so können sie sich an dessen Oberfläche anlagern. Mathematisch lässt sich diese Art der Partikelauffüllung mit Gleichung 4-18 beschreiben (Moisio, 1999):

$$q_{\text{feld}} = \left(\frac{3 \cdot \epsilon_p}{\epsilon_p + 2} \right) \cdot \left(\frac{\pi \cdot \epsilon_0 \cdot E_0 \cdot d^2}{e} \right) \cdot \left(\frac{N_0 \cdot b_i \cdot e \cdot t / 4 \cdot \epsilon_0}{N_0 \cdot b_i \cdot e \cdot t / 4 \cdot \epsilon_0 + 1} \right) \quad \text{Gl. 4-18}$$

mit

q_{feld}	Partikelladung durch das elektrische Feld
ϵ_p	Dielektrizitätskonstante des Partikels
E_0	elektrische Feldstärke
b_i	elektrische Mobilität der Ionen

Im Übergangsbereich zwischen 0,2 µm und 0,5 µm sind sowohl die Diffusionsaufladung als auch die Feldauffüllung an der Partikelauffüllung beteiligt.

Mit der Kenntnis der Ladungsverteilungen in Abhängigkeit der Größe des Partikels kann der sogenannte elektrische Mobilitätsdurchmesser bestimmt werden.

Wird ein Partikel mit dem j-fachen der Elementarladung e aufgeladen, so wirkt im elektrischen Feld E die elektrostatische Kraft F_E :

$$F_E = j \cdot e \cdot E \quad \text{Gl. 4-19}$$

Das geladene Partikel wird im elektrischen Feld solange beschleunigt, bis sich ein Kräftegleichgewicht zwischen der elektrostatischen Kraft und der Widerstandskraft F_W einstellt. Unter Vernachlässigung des Auftriebs und unter Berücksichtigung des Cunningham-Faktors C_c ergibt sich für die Sinkgeschwindigkeit:

$$w_s = \frac{j \cdot e \cdot E \cdot C_c}{3 \cdot \pi \cdot \eta_m \cdot d_{\text{el}}} \quad \text{Gl. 4-20}$$

Mit der Definition der elektrischen Mobilität Z

$$Z = \frac{w_s}{E} \quad \text{Gl. 4-21}$$

ergibt sich der elektrische Mobilitätsdurchmesser d_{El} dann zu:

$$d_{El} = \frac{3 \cdot \pi \cdot \eta_m \cdot Z}{j \cdot e \cdot C_c} \quad \text{Gl. 4-22}$$

Dieser so ermittelte elektrische Mobilitätsdurchmesser ist unabhängig von der Masse und der Dichte der Partikel. Allen Partikeln mit der gleichen Beweglichkeit wird der gleiche elektrische Mobilitätsdurchmesser zugeordnet. Diese Zusammenhänge werden beispielsweise bei der Auftrennung eines polydispersen Aerosols im SMPS ausgenutzt.

4.5 Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS)

Prinzipiell besteht das SMPS-System aus einem Klassierer, an dessen Eingang ein Vorimpaktor angebracht ist (Differential Mobility Analyzer, DMA), sowie einem Kondensationspartikelzähler (Condensation Particle Counter, CPC). Abbildung 4-3 gibt den schematischen Aufbau des DMA wieder.

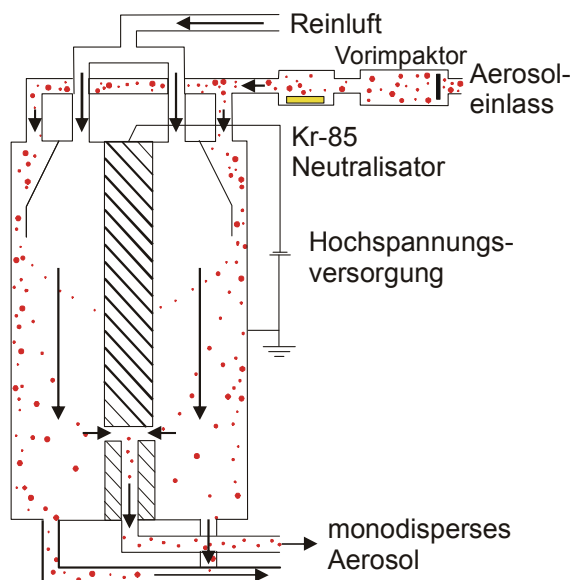


Abbildung 4-3: Vereinfachte Darstellung des DMA.

Durch einen Vorimpaktor, der am Aerosoleinlass des DMA integriert ist, werden zunächst Partikel abgeschieden, die oberhalb der Messgrenze des SMPS liegen. Für alle hier vorgestellten Untersuchungen wurde ein Vorimpaktor verwendet, der Partikel größer 300 nm aus dem Abgas entfernt.

Das Abgas mit den verbleibenden Partikeln wird anschließend in einen Neutralisator geleitet. Durch eine radioaktive Quelle (Kr-85) erhalten die Partikel eine definierte bipolare Ladungsverteilung. Als primäre Ionisationsprodukte ergeben sich positiv geladene Gasionen und freie Elektronen. Neutrale Gasmoleküle, die eine hohe Elektronenaffinität aufweisen (z.B. O₂), nehmen die freien Elektronen auf und bilden negativ geladene Ionen (Wiedensohler und Fissan, 1988). Kommen Partikel mit diesem Ionengemisch in Kontakt, so nehmen die Partikel eine definierte bipolare Ladungsverteilung ein (Wiedensohler, 1988). Die geladenen Partikel strömen anschließend in den Klassierer ein, der aus zwei konzentrisch angeordneten Metallzylindern besteht, von denen der äußere geerdet ist. Der innere Zylinder wird ständig mit gefilterter Schleierluft laminar umströmt und wirkt als Zentralelektrode, an die eine zeitlich variierende negative Spannung (20 bis 10.000 Volt) gegenüber dem Erdpotenzial angelegt wird.

Das polydisperse Aerosol umhüllt den inneren Fluss der Schleierluft und beide strömen laminar entlang der Zylinder, ohne dass eine Durchmischung der beiden Flüsse stattfindet. Im elektrischen Feld der beiden Metallelektroden werden die positiv geladenen Partikel entsprechend ihrer elektrischen Mobilität, die nur durch ihre Ladung und Größe bestimmt ist, durch den Schleierluftstrom zur Zentralelektrode hin beschleunigt und werden entlang des inneren Zylinders abgeschieden.

An welcher Stelle die Abscheidung stattfindet, wird von der Mobilität der Partikel, der Gasflussrate im Klassierer sowie der Klassierergeometrie bestimmt. Partikel mit einer hohen elektrischen Mobilität werden bereits im oberen Bereich des inneren Zylinders abgeschieden. Lediglich Partikel mit einer schmalen Bandbreite entsprechender elektrischer Mobilität können als monodisperser Aerosolstrom den Klassierer über einen engen waagerechten Schlitz am unteren Ende der Innenelektrode den DMA verlassen und werden dem CPC zugeleitet. Die im Klassierer verbliebenen nicht abgeschiedenen Partikel werden durch einen Überschuss-Gasfluss aus dem System entfernt.

Die auf diesem Weg erzeugten Partikelgrößenklassen haben einen elektrischen Mobilitätsdurchmesser von 10 bis 300 nm. Dieser elektrische Mobilitätsdurchmesser wird durch die Dichte, Form und elektrischen Eigenschaften bestimmt und muss nicht mit dem physikalischen Durchmesser identisch sein.

Die abschließende Konzentrationsbestimmung erfolgt durch Zählung von Streulichtpulsen (bei niedriger Konzentration) oder durch Messung der Streulichtintensität im CPC. In Abbildungen 4-4 ist der Aufbau des CPC schematisch dargestellt.

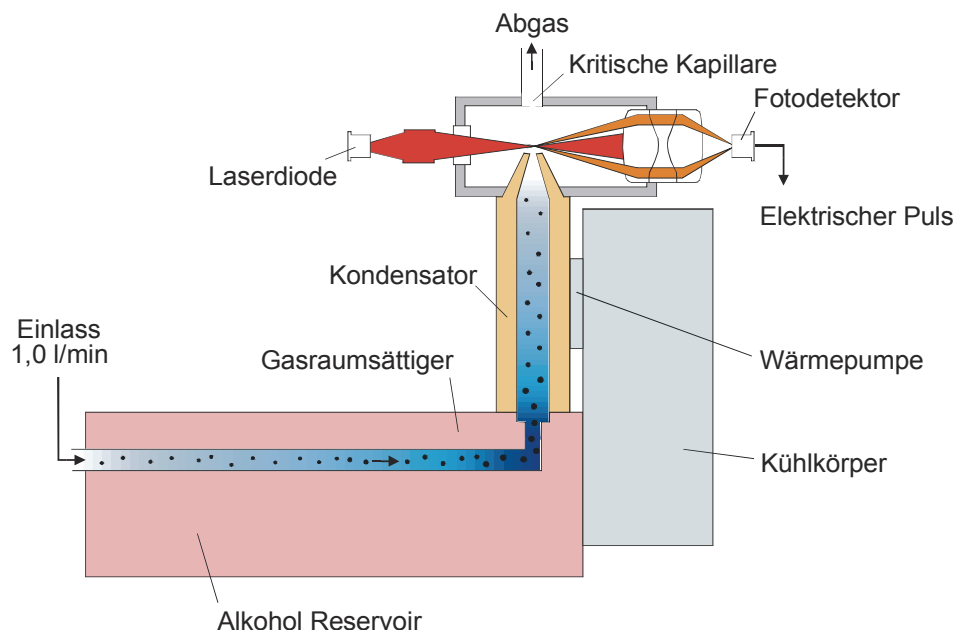


Abbildung 4-4: Vereinfachte Darstellung des CPC.

Das zu beprobende monodisperse Aerosol wird durch eine Düse zu einem feinen Strahl fokussiert, der von einem Laser beleuchtet wird. Partikel, die diese Lichtschranke passieren, streuen das einfallende Licht und erzeugen ein Signal auf einem in Vorwärtsrichtung angebrachten Photodetektor und können auf diese Weise gezählt werden.

Zur Detektion sehr kleiner Partikel ($< 1 \mu\text{m}$), die keine ausreichende Lichtstreuung verursachen, müssen diese zunächst künstlich vergrößert werden. Um dies zu erreichen, dienen die Partikel in einem übersättigten Alkoholdampf (Butanol) als Kondensationskerne, wodurch sie in ihrer Größe auf mehrere Mikrometer anwachsen ($2 - 3 \mu\text{m}$) und damit einen größeren Streuquerschnitt erhalten (BUWAL, 2000).

Da im SMPS die Trennung über den elektrischen Mobilitätsdurchmesser der Partikel erfolgt, ist eine Unterscheidung zwischen festen und flüchtigen Abgasbestandteilen mit dieser Messanordnung nicht möglich (Hinds, 1999).

4.6 Rasterelektronenmikroskop (REM)

Die Rasterelektronenmikroskopie stellt eine einfache und effektive Methode dar, glatte und raue Oberflächen mit großer Schärfentiefe und hoher Auflösung (theoretisch maximal ca. 1.000.000:1) abzubilden. Sie bietet eine leichte Interpretierbarkeit der Bilder bei Vermittlung eines dreidimensionalen Eindrucks. Der erforderliche Präparationsaufwand ist dabei vergleichsweise gering.

Beim REM wird ein Elektronenstrahl in einem bestimmten Muster über das vergrößert abzubildende Objekt geführt. Die infolge von Wechselwirkungen des Elektronenstrahls mit der Probe auftretende Sekundärstrahlung wird dabei für die Erzeugung des Bildes genutzt. Der schematische Aufbau eines REM ist in Abbildung 4-5 dargestellt.

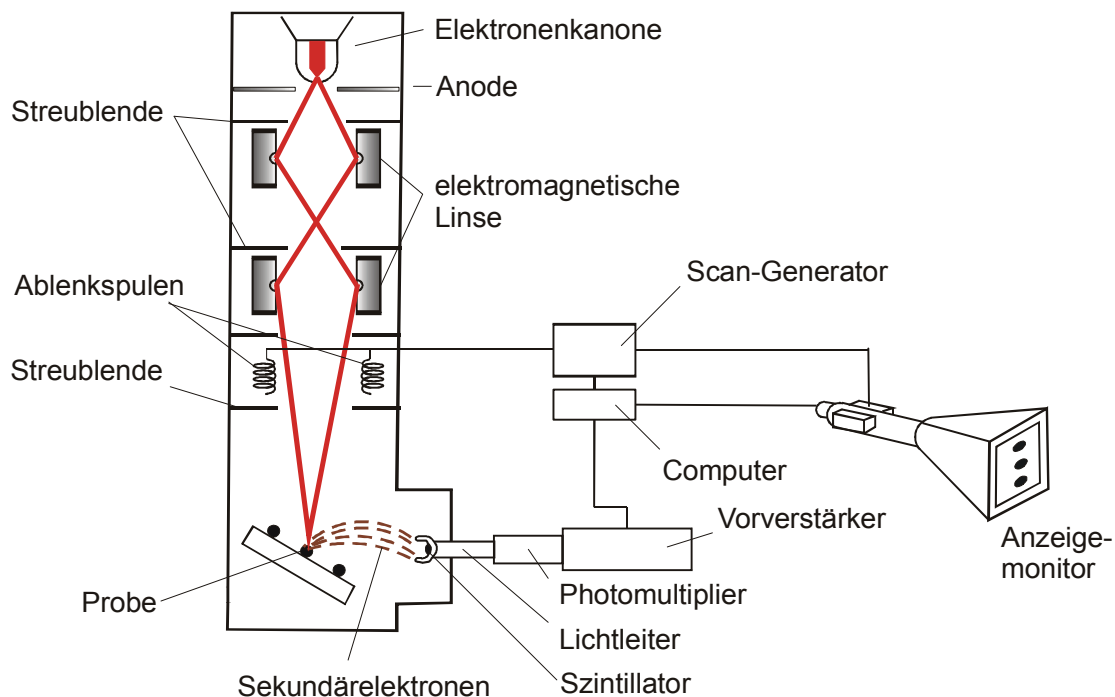


Abb. 4-5: Schema eines REM (Hinds, 1999).

Im Kopf des REM befindet sich die Elektronenkanone, aus der die notwendigen Elektronen emittiert werden. Die Elektronenquelle besteht aus einem dünnen Wolframdraht, der als Kathode dient, einem Wehneltzylinder und einer Anode. Durch Aufheizen des Wolframdrahtes werden thermische Elektronen emittiert, die in einem elektrischen Feld mit einer Spannung von typischerweise 1 bis 30 kV zur Anode hin beschleunigt werden. Um Wechselwirkungen der erzeugten Elektronen mit der Luft zu verhindern, findet der kom-

plette Prozess im Hochvakuum (Drücke $< 10^{-5}$ Pa) statt (Goodhew und Humphreys, 1991; Flegler et al., 1995).

Durch Blendenöffnungen im Wehneltzylinder und in der Anode wird die erzeugte Elektronenwolke auf die Form eines dünnen Strahls begrenzt. Die Intensität des auf diese Art erzeugten Elektronenstrahls ist abhängig von der Anzahl der emittierten Elektronen. Durch elektromagnetische Linsen wird der Elektronenstrahl gebündelt und mit Hilfe von Ablenkspulen, die am Ende des Linsensystems angebracht sind, auf die Probenoberfläche fokussiert. Die Spulen sind an einen Scan-Generator angeschlossen, der das zeilenweise Abtasten der Probenoberfläche ermöglicht (Hinds, 1999).

Für die Bilderzeugung wird die Entstehung von Sekundärelektronen ausgenutzt, die beim Auftreffen des Elektronenstrahls auf die Probe infolge von Stossprozessen aus der Atomhülle herausgeschlagen werden. Die Sekundärelektronen besitzen nach Verlassen der Atomhülle nur sehr geringe kinetische Energie (< 50 eV) und können daher nur kurze Weglängen in der Probe zurücklegen. Aus diesem Grund treten nur die Sekundärelektronen aus der Probenoberfläche aus, die nahe der Oberfläche erzeugt werden.

Zur Vermeidung statischer Potenziale muss die Ableitung der Ladung gewährleistet sein. Um die einfallenden Elektronen ableiten zu können, wird auf nichtleitende Proben vor den Untersuchungen eine wenige Nanometer dünne Goldschicht aufgebracht (Hinds, 1999).

Die Anzahl der austretenden Sekundärelektronen ist durch die Weglänge des einfallenden Elektronenstrahles in der oberflächennahen Randschicht bestimmt. Bei Flächen, die zum Strahl hin geneigt sind, ebenso wie an Kanten und Lamellen treten mehr Sekundärelektronen aus, da hier die erreichbare Oberfläche senkrecht zur Einfallsrichtung des Primärstrahls steht. Kanten und Lamellen erscheinen aus diesem Grund heller, massive Objekte hingegen dunkler. Die erzeugten Sekundärelektronen werden zum großen Teil durch eine positive Saugspannung zum Detektor gelenkt.

Der Detektor besteht im Wesentlichen aus einem Metallgitter und einer Szintillatoreinheit mit einem Photomultiplier. Die Sekundärelektronen werden mit dem Gitter, an dem eine Spannung von ca. 300 V anliegt, eingefangen und in Richtung Szintillator gelenkt. Da die Energie der Sekundärelektronen zu gering ist, um den Szintillator direkt anzuregen, werden sie zunächst mit einer Vorspannung von etwa 10 kV beschleunigt. Über einen Lichtleiter und den anschließenden Photomultiplier wird das auftretende Signal verstärkt und kann getriggert mit dem Rastergeneratorsignal auf dem Bildschirm dargestellt werden (Goodhew und Humphreys, 1991; Flegler et al., 1995).

5 Versuchsaufbau

Alle in diesem Kapitel dargestellten Untersuchungen erfolgten am Motorenprüfstand des Instituts für Agrartechnologie und Biosystemtechnik im Johann Heinrich von Thünen-Institut (vTI). Auf die verwendeten Motoren, die Testverfahren, die Kraftstoffe sowie die schematischen Aufbauten wird nachfolgend näher eingegangen.

Am Prüfstand standen zwei verschiedene Motoren zur Verfügung, die im Folgenden einzeln vorgestellt werden.

5.1 Der Mercedes-Benz Motor und das verwendete Testverfahren

Um detaillierte Erkenntnisse bezüglich der Partikelemissionen eines Nutzfahrzeugmotors im Betrieb mit und ohne Oxidationskatalysator zu generieren, wurde ein Mercedes-Benz Motor OM 906 LA mit Turbolader und Ladeluftkühlung verwendet, der den Vorschriften der Abgasnorm EURO III entsprach. Mercedes-Benz verbaute diesen Motor unter anderem in der LKW-Reihe ATEGO, in Linienbussen für den Stadtverkehr und im UNIMOG. Die technischen Daten dieses Motors sind in Tabelle 5-1 zusammengefasst.

Tabelle 5-1: Technische Daten des Motors OM 906 LA.

Zylinderhub	130 mm
Zylinderbohrung	102 mm
Zylinderanzahl	6
Hubvolumen	6370 cm ³
Nenndrehzahl	2300 min ⁻¹
Nennleistung	205 kW
Maximales Drehmoment	1100 Nm bei 1300 min ⁻¹
Verdichtung	18,0 : 1
Abgasnorm	Euro III

Die Motorwelle des Motors ist mit einer regelbaren Wirbelstrombremse gekoppelt, welche die Motorlast bestimmt und so ein automatisches Anfahren verschiedener Lastpunkte ermöglicht.

Der verwendete Motor war in seiner Originalausrüstung, wie er am Prüfstand vorlag, ohne Oxidationskatalysator ausgestattet. Um den Effekt eines Oxidationskatalysators auf das Emissionsverhalten, insbesondere auf die Partikel zu ermitteln, war eine zusätzliche Ausstattung des Motors mit einem Oxidationskatalysator notwendig. Als Abgasnachbehandlungssystem wurde ein Oxidationskatalysator der Firma Oberland Mangold GmbH eingesetzt. Die technischen Daten des verwendeten Oxidationskatalysators sind in Tabelle 5-2 zusammengefasst.

Tabelle 5-2: Technische Daten des eingesetzten Oxidationskatalysators.

Katalysator-Matrix	Ø 225 mm, Länge 90 mm
Katalysator-Mantel	Ø 229 mm, Länge 110 mm
Aktive Oberfläche	400 cpsi
Edelmetalle	164,042 g/m Pt

Für die Emissionsmessungen wurde als Testverfahren der europäische 13-Phasen-Test (ESC – European Stationary Cycle) verwendet. Im ESC-Test werden entsprechend der europäischen Richtlinie 1999/96/EG über einen Zeitraum von 28 Minuten dreizehn verschiedene Lastpunkte in einer vorgeschriebenen Abfolge angefahren (Richtlinie 1999/96/EG, 1999a). In der letzten Minute der jeweiligen Betriebspunkte wurden in jedem Lastpunkt die gas- und partikelförmigen Abgaskomponenten erfasst und mit bestimmten Wichtungsfaktoren zu einem Gesamtergebnis verrechnet. In Abbildung 5-1 sind die vorgegebenen Drehmomente und Drehzahlen bezogen auf die maximale Last bzw. auf die Nenndrehzahl grafisch dargestellt.

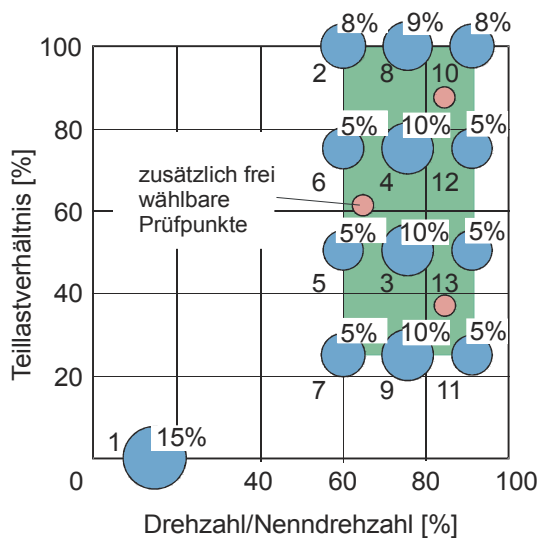


Abbildung 5-1: ESC-Testzyklus.

Der zeitliche Verlauf ist durch die Nummerierung der einzelnen Punkte angegeben, die Wichtung ist oberhalb der jeweiligen Betriebspunkte aufgeführt. Abbildung 5-2 zeigt die Umsetzung dieser Vorgaben, die sich im tatsächlichen Verlauf am Emissionsprüfstand des Instituts widerspiegeln.

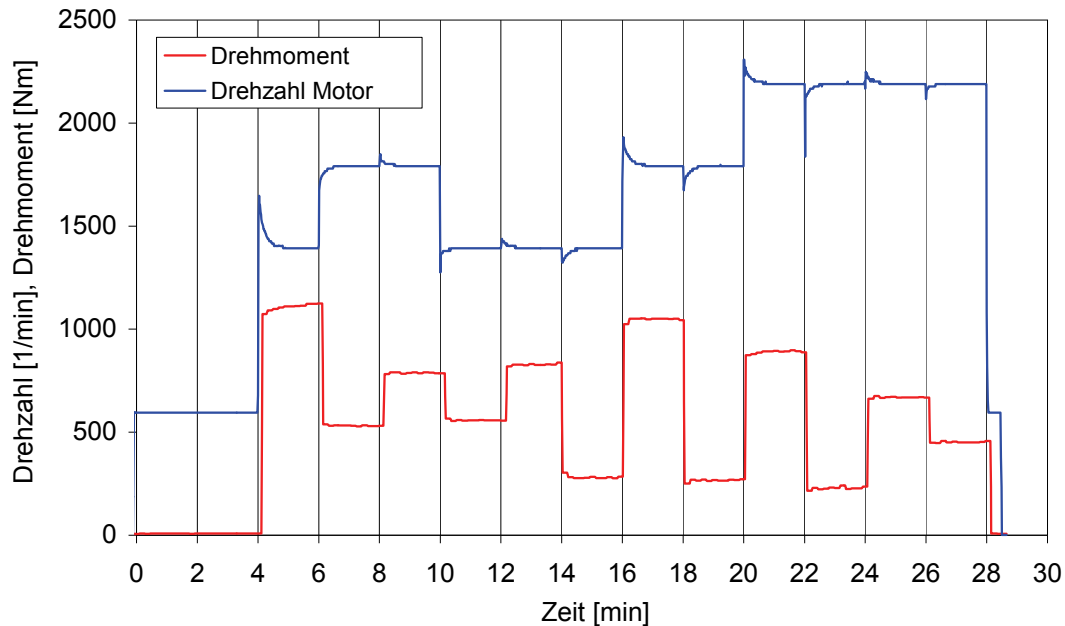


Abbildung 5-2: Tatsächliche Drehzahl- und Drehmomentverläufe im ESC-Test.

Für einige Untersuchungen wurden zudem einzelne Betriebspunkte angefahren und das Emissionsverhalten des Motors in diesen Lastpunkten näher untersucht. Dies betrifft die

Untersuchungen mit der im Rahmen der vorliegenden Arbeit entwickelten heißen Verdünnung, sowie die Probenahme für Untersuchungen mittels REM.

5.1.1 Aufbau des Emissionsprüfstandes

In Abbildung 5-3 ist der schematische Aufbau des Emissionsprüfstandes dargestellt, wie er für diese Arbeit verwendet wurde. Die Messung der gesetzlich limitierten gasförmigen Abgasemissionen erfolgte mit herkömmlichen Gasanalysatoren, die in Kapitel 5.3 näher beschrieben sind. Soweit nicht anders angegeben, wurden alle Messungen mit jeweils zweifacher Wiederholung sowohl mit als auch ohne Oxidationskatalysator durchgeführt.

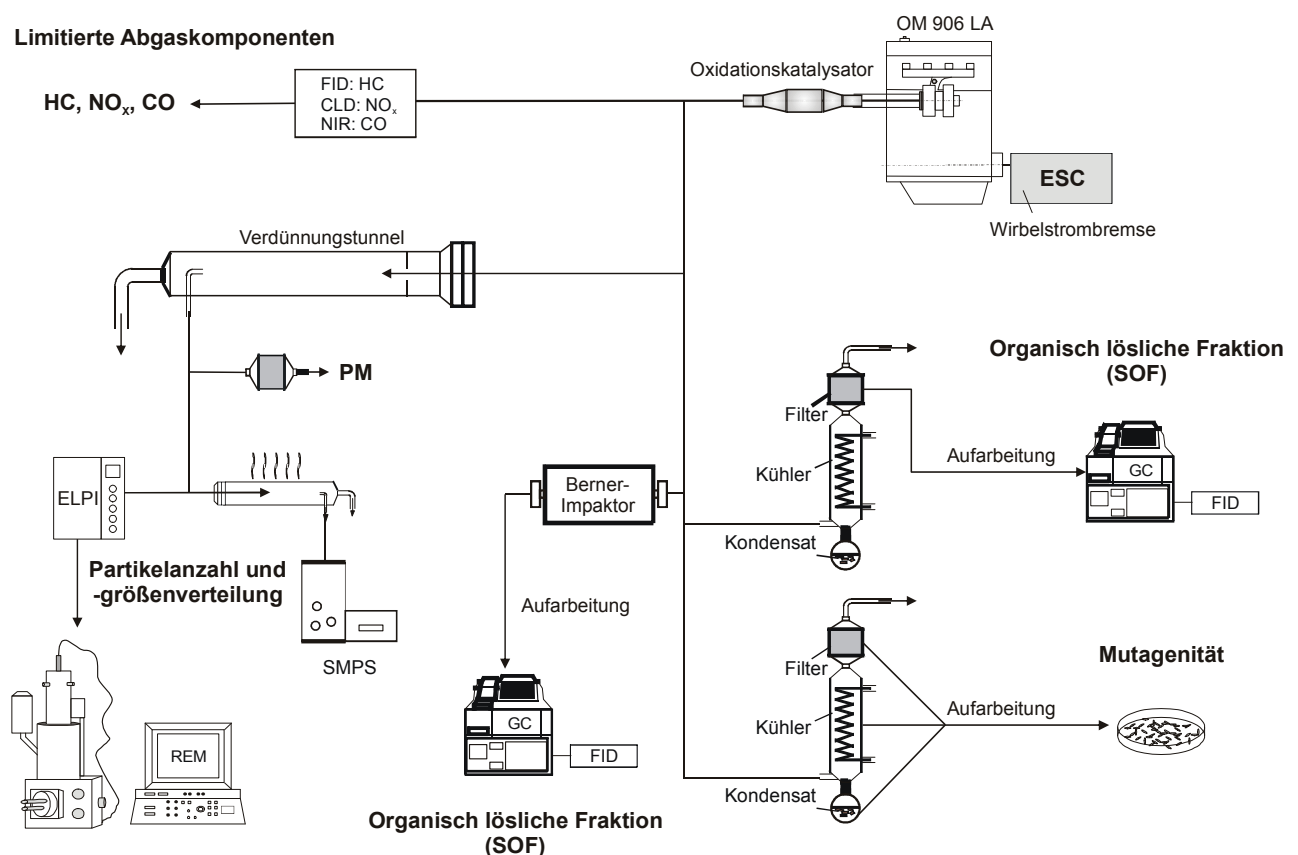


Abbildung 5-3: Schematischer Aufbau des Emissionsprüfstandes für den OM 906 LA.

Die Partikelmasse wurde nach der Beprobung von mit verdünntem Abgas beladenen teflonbeschichteten Glasfaserfiltern (T60A20, Pallflex Products Corp.) gravimetrisch bestimmt. Die Filter wurden sowohl vor als auch nach den Messungen für 24 Stunden in einer Klimakammer bei einer Temperatur von $22^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$ und einer relativen Luftfeuchtigkeit von $45\% \pm 8\%$ konditioniert.

Die Ermittlung der Partikelanzahl- und -größenverteilung erfolgte im Anschluss an den Verdünnungstunnel mit einem ELPI sowie einem SMPS-System. Um Überladungen des SMPS-Messsystems zu verhindern, war eine zusätzliche Verdünnungstrecke erforderlich. Dieses Vorhaben wurde durch den Einsatz einer beheizbaren Verdünnungstrecke realisiert, welche speziell für diesen Zweck im Rahmen der vorliegenden Arbeit am vTI entwickelt wurde. Diese Verdünnungstrecke konnte in einem Temperaturbereich zwischen 20 und 350°C individuell beheizt werden, um entsprechend den Empfehlungen der PMP-Gruppe (Particulate Measurement Programme) flüchtige und nichtflüchtige Partikelbestandteile ohne Verluste voneinander zu trennen. Durch die Abtrennung flüchtiger Partikelbestandteile von nichtflüchtigen sollten detaillierte Erkenntnisse über die emittierten Dieselrußpartikel und deren Zusammensetzung beim Betrieb mit den verschiedenen Kraftstoffen gewonnen werden.

Da dieser Messaufbau eine differenzierte Untersuchung bezüglich der Partikelzusammensetzung in verschiedenen Partikelgrößenbereichen nicht zuließ, wurde zusätzlich ein Berner-Niederdruckimpaktor herangezogen. Die einzelnen Impaktorscheiben wurden jeweils über die Dauer eines kompletten ESC-Tests beprobt und die Partikelproben anschließend auf die chemische Zusammensetzung hin untersucht. Die Beprobung des Impaktors erfolgte direkt aus dem Rohabgas, da die im verdünnten Abgas zur Verfügung stehende Menge an Probenmaterial zu gering war. Für die Untersuchungen wurden die einzelnen Impaktorstufen mit vorgestanzter Aluminiumfolie ausgelegt, die zuvor für 24 Stunden in einer Klimakammer bei einer Temperatur von $22^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$ und einer relativen Luftfeuchtigkeit von $45\% \pm 8\%$ konditioniert und gewogen wurden. Nach der Beprobung erfolgte eine erneute Konditionierung der Sammelfolien für 24 Stunden in der Klimakammer, um die Partikelmassenverteilung durch Auswiegen unter gleichen kontrollierten Bedingungen zu bestimmen.

Des Weiteren wurde die Zusammensetzung des Gesamtpartikulats, das aus dem Rohabgas in Anlehnung an die VDI-Richtlinie 3872 entnommen wurde, bestimmt (VDI, 1989). Auf diese Methode wird in Kapitel 7.1 genauer eingegangen. Auf gleiche Weise erfolgte die Probenahme für die weitere Untersuchung der Partikel hinsichtlich ihres mutagenen Potenzials. Diese Untersuchungen wurden in Kooperation mit PD Dr. Bünger an der Universität Göttingen durchgeführt.

Neben den chemischen und physikalischen Eigenschaften der Partikel wurde auch deren optisches Erscheinungsbild mit einem ISI 60 Rasterelektronenmikroskop der Firma Leitz untersucht. Um detaillierte Aussagen bezüglich der optischen Eigenschaften einzelner Partikel in Abhängigkeit der Partikelgrößen treffen zu können, wurden Partikel aus dem

verdünnten Abgas mit Hilfe des ELPI auf teflonbeschichteten Glasfaserfiltern (T60A20, Pallflex Products Corp.) gesammelt und anschließend mikroskopisch untersucht.

5.1.2 Verwendete Kraftstoffe

Der Einfluss der Kraftstoffeigenschaften insbesondere auf die Partikelemissionen und Partikeleigenschaften im Betrieb mit dem Mercedes Benz Motor wurde an fünf verschiedenen Kraftstoffen untersucht. Dabei wurden RME als Biokraftstoff, konventioneller mineralischer Referenzdieselmkraftstoff, die zwei marktgängigen Dieselmkraftstoffe Aral Ultimate Diesel, der zu diesem Zeitpunkt kein RME enthalten hat, und Shell V-Power Diesel sowie ein Blend von fünf Massenprozent RME in Aral Ultimate Diesel untersucht. In Tabelle 5-3 sind die Kraftstoffe mit den entsprechenden Kurzbezeichnungen aufgeführt.

Tabelle 5-3: Am Mercedes-Benz Motor OM 906 LA untersuchte Kraftstoffe.

Kraftstoffbezeichnung	Kraftstoff und Zusammensetzung
RME	Rapsölmethylester
B5Ult	95% Aral Ultimate Diesel + 5% Rapsölmethylester
Ultimate	Aral Ultimate Diesel
V-Power	Shell V-Power Diesel
DK _{ref}	Fossiler Referenzdieselmkraftstoff

Der RME wurde von der Firma Carl Büttner Mineralöl-GmbH, Leer bezogen.

Aral Ultimate Diesel und Shell V-Power Diesel sind seit der Markteinführung 2004 als Premium-Dieselmkraftstoffe erhältlich und wurden von öffentlichen Tankstellen bezogen. Bei Aral Ultimate Diesel handelt es sich um einen vollständig auf Mineralöl basierenden Kraftstoff, der in einem aufwendigen Raffinationsprozess mit strengeren Vorgaben hergestellt und mit Additiven versetzt wird. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden diesem Kraftstoff fünf Massenprozent RME zugemischt. Aral Ultimate Diesel wurde als Dieselmkraftstoff ausgewählt, da dieser zum Zeitpunkt der Messungen von Hause aus kein RME enthalten hat. Es war somit möglich, eine definierte prozentuale Beimischung von RME zu einem Dieselmkraftstoff vorzunehmen. Dadurch war es möglich, einen Kraftstoffblend, wie er dem aktuellen Stand der EU-Richtlinie 2003/30/EG entspricht, auf dessen Emissionsverhalten zu untersuchen. Um Erkenntnisse zu erhalten, inwieweit die Beimischung von fünf Massenprozent RME zu Dieselmkraftstoff einen Einfluss auf die Partikelemission hat, wurde als Referenz Aral Ultimate Diesel ohne RME-Beimischung verwendet. Shell V-

Power Diesel setzt sich aus drei Bestandteilen zusammen: Einem Basiskraftstoff (Hauptanteil), einer synthetischen GTL-Komponente sowie einem Additivpaket (Shell, 2006).

Bisher ist wenig über das Emissionsverhalten der beiden Premium-Dieselskraftstoffe beim Betrieb in älteren Euro III-Dieselmotoren bekannt. Aus diesem Grund ist es aus wissenschaftlicher Sicht wichtig, detaillierte Erkenntnisse bezüglich der Partikelemissionen zu generieren. Damit soll zum einen ein Beitrag zur aktuellen Datenlage erbracht werden, zum anderen sollen am Ende unter Berücksichtigung aller im Rahmen der vorliegenden Arbeit gewonnenen Erkenntnisse Aussagen bezüglich des Designs zukünftiger Kraftstoffe getroffen werden (Kapitel 8).

Als fünfter Kraftstoff wurde fossiler Referenzdieselskraftstoff (DK_{ref}) der Firma Haltermann eingesetzt.

In Tabelle 5-4 sind einige wichtige Parameter aus den Kraftstoffanalysen der verwendeten Kraftstoffe gegenübergestellt.

Tabelle 5-4: Auszug aus den Analysen der verwendeten Kraftstoffe.

Parameter	Einheit	DIN EN 14214	DIN EN 590	RME	B5Ult	Ultimate	V-Power	DK_{ref}
Cetanzahl	---	Min. 51,0	Min. 51,0	54,5	58,5	58,1	56,7	53,2
Dichte	kg/m ³	860-900	820-845	883,9	831,1	828,5	835,3	834,7
Kin. Viskosität	mm ² /s	3,5-5,0	2,0-4,5	4,48	3,267	3,23	3,301	3,206
Schwefelgehalt	mg/kg	Max. 10	Max. 50	2,3	1,1	< 1	7,6	1,2

n.b.: nicht bestimmt

Eine ausführliche Darstellung der Kraftstoffeigenschaften aller in dieser Arbeit vorgestellten Kraftstoffe ist in den Kraftstoffanalysen im Anhang A.1-1 bis A.1-13 zu finden.

Alle untersuchten Kraftstoffe sind konform mit den aktuellen Kraftstoffnormen. Die Parameter der Kraftstoffe B5Ult, Ultimate, V-Power und DK_{ref} entsprechen der Kraftstoffnorm DIN EN 590. Der biogene Kraftstoff RME erfüllt die Vorgaben gemäß der Norm DIN EN 14214.

Bezüglich der Cetanzahlen weisen die fünf Kraftstoffe unterschiedlich hohe Werte auf, sodass daraus folgend unterschiedliche Emissionen zu erwarten sind. Durch die Cetanzahl wird die Zündwilligkeit des Kraftstoffs zum Ausdruck gebracht. Allgemein ist mit einer zunehmenden Cetanzahl eine Verkürzung des Zündverzuges verbunden, wodurch eine bessere Vermischung des Kraftstoff-Luft-Gemisches und dadurch eine vollständigere

Verbrennung erreicht wird. Dies spiegelt sich in niedrigeren HC- und Partikelemissionen wieder (Kidoguchi et al., 2000; Wachter, 2007). Somit sind ausgehend von den in Tabelle 5-4 dargestellten Cetanzahlen für DK_{ref} höhere HC- und Partikelemissionen zu erwarten, wohingegen die niedrigsten für die Kraftstoffe B5Ult und Ultimate zu erwarten wären. Obwohl der Kraftstoff RME ähnliche Cetanzahlen aufweist wie DK, sind geringere Emissionen infolge eines früheren Einspritzbeginns aufgrund der höheren Dichte und kinematischen Viskosität denkbar (Tat und Van Gerpen, 2000; Hoepke et al., 2008).

Diese Kraftstoffparameter beeinflussen das Injektions- und Brennverhalten (Tat und Van Gerpen, 2000). Bezüglich der Dichte sticht RME mit einem Wert von $883,9 \text{ kg/m}^3$ im Vergleich zu den übrigen Kraftstoffen, die untereinander ähnlich große Dichten von 830 kg/m^3 aufweisen, deutlich hervor. Aufgrund der höheren Dichte und kinematischen Viskosität wäre ein vorgezogener Einspritzbeginn denkbar, der zu einer Verlängerung der Vorverbrennungsphase und dadurch bedingt einer Anhebung der Temperatur und Drücke im Brennraum führen würde, wodurch eine Verringerung der HC-, CO- und Partikelemissionen zu erwarten wären (Mollenhauer und Tschöke, 2007; Hoepke et al., 2008). Allerdings sind aufgrund des mit einer frühen Verbrennung verbundenen Temperatur- und Druckanstiegs, wie bereits in Kapitel 3.2 ausgeführt, höhere NO_x -Emissionen beim Betrieb mit RME zu erwarten.

Wie bereits in Kapitel 3.2.1.3 ausgeführt wurde, hat der Schwefelgehalt im Kraftstoff einen Einfluss auf die Bildung von Partikeln während der Verdünnung.

Die verwendeten Kraftstoffe weisen einen Schwefelgehalt von unter 10 ppm auf und können somit als schwefelfrei angesehen werden. Im Bezug auf den Schwefelgehalt sticht jedoch der Kraftstoff V-Power mit einem um etwa den Faktor acht höheren Wert, im Vergleich zu den restlichen Kraftstoffen, deutlich hervor.

Die Datenlage der aktuellen Literatur lässt keinerlei Aussagen zu, inwieweit Kraftstoffe mit Schwefelgehalten kleiner 10 ppm beim Betrieb eines Dieselmotors, der mit einem Oxidationskatalysator ausgestattet ist, wie sie seit Inkrafttreten von Euro III üblich sind, zur Bildung von Nukleationspartikeln beitragen. Bereits in früheren Studien am vTI wurden stets erhöhte Anzahlwerte für Partikel im Größenbereich zwischen 10 und 30 nm eines Euro III-Nutzfahrzeugmotors beim Betrieb mit RME nachgewiesen (Munack et al., 2003; Kaufmann, 2004; Krahel et al., 2004; Munack et al., 2005).

Im Rahmen dieser Arbeit soll nun geklärt werden, inwieweit Kraftstoffe mit Schwefelgehalten kleiner 10 ppm zur Bildung von Nukleationspartikeln beitragen oder ob die Bildung der beobachteten Nukleationspartikel auf Prozesse während der Verbrennung zurückzuführen ist. Somit bieten die fünf ausgewählten Kraftstoffe aufgrund ihrer unterschiedlichen Kraftstoffeigenschaften die Möglichkeit, einen Beitrag zur aktuellen Datenlage zu liefern. Ent-

sprechend den Studien von Engeljeiringer und Schimpl (2008) haben auch für schwefelfreie Kraftstoffe (< 10 ppm) beim Betrieb eines Euro III-Motors mit Oxidationskatalysator Sulfate noch immer einen Anteil an den emittierten Partikeln. Sollte diese Aussage zutreffend sein, sollten hinsichtlich der Partikel für den Kraftstoff V-Power höhere Emissionswerte im Vergleich zu den anderen Kraftstoffen zu erwarten sein.

Neben den allgemeinen Kraftstoffparametern gemäß den beiden Normen DIN EN 590 und DIN EN 14214 wurde auch das Siedeverhalten der verwendeten Kraftstoffe untersucht. Die Siedeverläufe der am Mercedes-Benz Motor untersuchten Kraftstoffe sind in Abbildung 5-4 dargestellt.

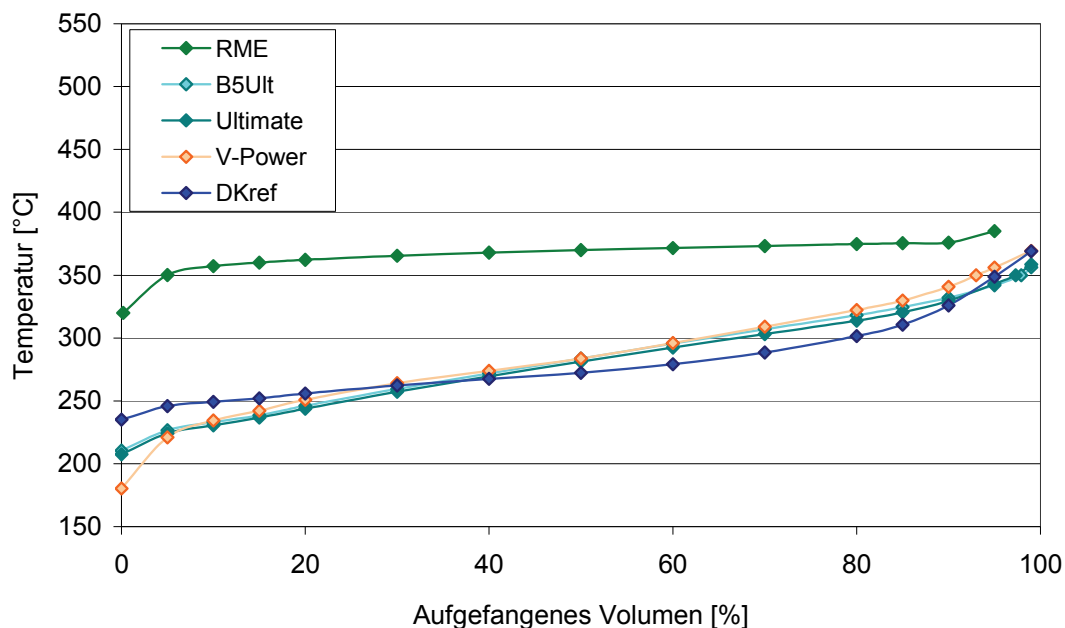


Abbildung 5-4: Siedeverläufe der am OM 906 LA untersuchten Kraftstoffe.

Aus den Siedeverläufen sind die Unterschiede zwischen den fossilen Dieselmotorkraftstoffen und dem Biodiesel deutlich ersichtlich. Die vier Kraftstoffe B5Ult, Ultimate, V-Power und DK_{ref} weisen untereinander ein ähnliches Siedeverhalten auf. Das Siedeende dieser vier Kraftstoffe liegt bei etwa 350°C. Im vorderen Bereich unterscheiden sich DK_{ref} und V-Power von den restlichen fossilen Dieselmotorkraftstoffen. Im Temperaturbereich von etwa 170 bis 250°C sind die Siedekurven für B5Ult, Ultimate und V-Power gegenüber DK_{ref} leicht erniedrigt; dies weist auf höhere Anteile an leichtflüchtigen Kraftstoffkomponenten hin. Die beiden Kraftstoffe Ultimate und der Blend B5Ult weisen untereinander keine Unterschiede in den Siedelinien auf. Unterschiede zwischen diesen beiden Kraftstoffen und V-Power beschränken sich auf den Siedebereich zwischen 180 und 220°C, die auf höhere Anteile an leichtflüchtigen Kraftstoffkomponenten zurückzuführen sind.

Während die Siedelinien der vier fossilen Dieselkraftstoffe aufgrund der unterschiedlichen Kettenlängen fast linear bis etwa 360°C ansteigen, ergibt sich für RME ein vollkommen anderer Siedeverlauf. Der Siedebeginn liegt für RME mit einer Temperatur von 320°C wesentlich höher als die der anderen untersuchten Kraftstoffe. Nach einem steilen Anstieg bei 5 Vol.-% verläuft die weitere Siedelinie sehr flach. Da RME zum größten Teil aus Methylestern mit Kohlenstoffketten aus 18 C-Atomen zusammengesetzt ist und folglich keine leichtflüchtigen Kraftstoffkomponenten aufweist, verdampft der Großteil des Kraftstoffs erst bei hohen Temperaturen (Senatore et al., 2000). Dadurch ist der im Vergleich zu den anderen Kraftstoffen erhöhte Siedeverlauf zu erklären.

5.2 Der MAN Motor und die verwendeten Testverfahren

Neben den Untersuchungen am Mercedes-Benz Motor wurden Untersuchungen des Emissionsverhaltens unter besonderer Berücksichtigung der Partikelemissionen an einem MAN D0836 LFL 51 Motor durchgeführt. Der verwendete Sechszylinder-Reihenmotor arbeitet mit Common-Rail-Einspritzung und gekühlter Abgasrückführung (AGR) und ist mit einem MAN PM-Kat[®] ausgestattet. In dieser am Motorenprüfstand montierten Ausführung entspricht der Motor den geltenden Emissionsgrenzwerten gemäß Euro IV. In Tabelle 5-5 sind die technischen Daten dieses Motors zusammengefasst.

Tabelle 5-5: Technische Daten des Motors MAN D0836 LFL 51.

Zylinderhub	125 mm
Zylinderbohrung	108 mm
Zylinderanzahl	6
Hubvolumen	6871 cm ³
Nenndrehzahl	2300 min ⁻¹
Nennleistung	206 kW
Maximales Drehmoment	1100 Nm bei 1200 – 1800 min ⁻¹
Verdichtung	18,0 : 1
Abgasnorm	Euro IV

Der Motor ist verbunden mit einer Asynchron-Vier-Quadrantenbremse DynoRoad 205/3,5 SL der Firma AVL. Mit dieser Anordnung ist es möglich, gemäß der Richtlinie 2005/55/EG

der Europäischen Union neben dem stationären ESC-Test auch im sogenannten europäischen transienten Zyklus (ETC – European Transient Cycle) automatisch zu fahren.

Der ETC gilt in der Stufe Euro III nur für Nutzfahrzeuge mit „fortschrittlicher“ Abgasnachbehandlung (Partikelfilter, NO_x-Katalysator), ab Euro IV (10/2005) ist er verbindlich für alle Fahrzeuge vorgeschrieben. Der Prüfzyklus ist aus realen Straßenfahrten abgeleitet und gliedert sich in drei Abschnitte – einen innerstädtischen Teil, einen Überlandteil und einen Autobahnteil (Abbildung 5-5). Die Prüfdauer beträgt 30 Minuten, in Sekundenschritten werden Drehzahl- und Drehmomentsollwerte vorgegeben (Bosch, 2007).

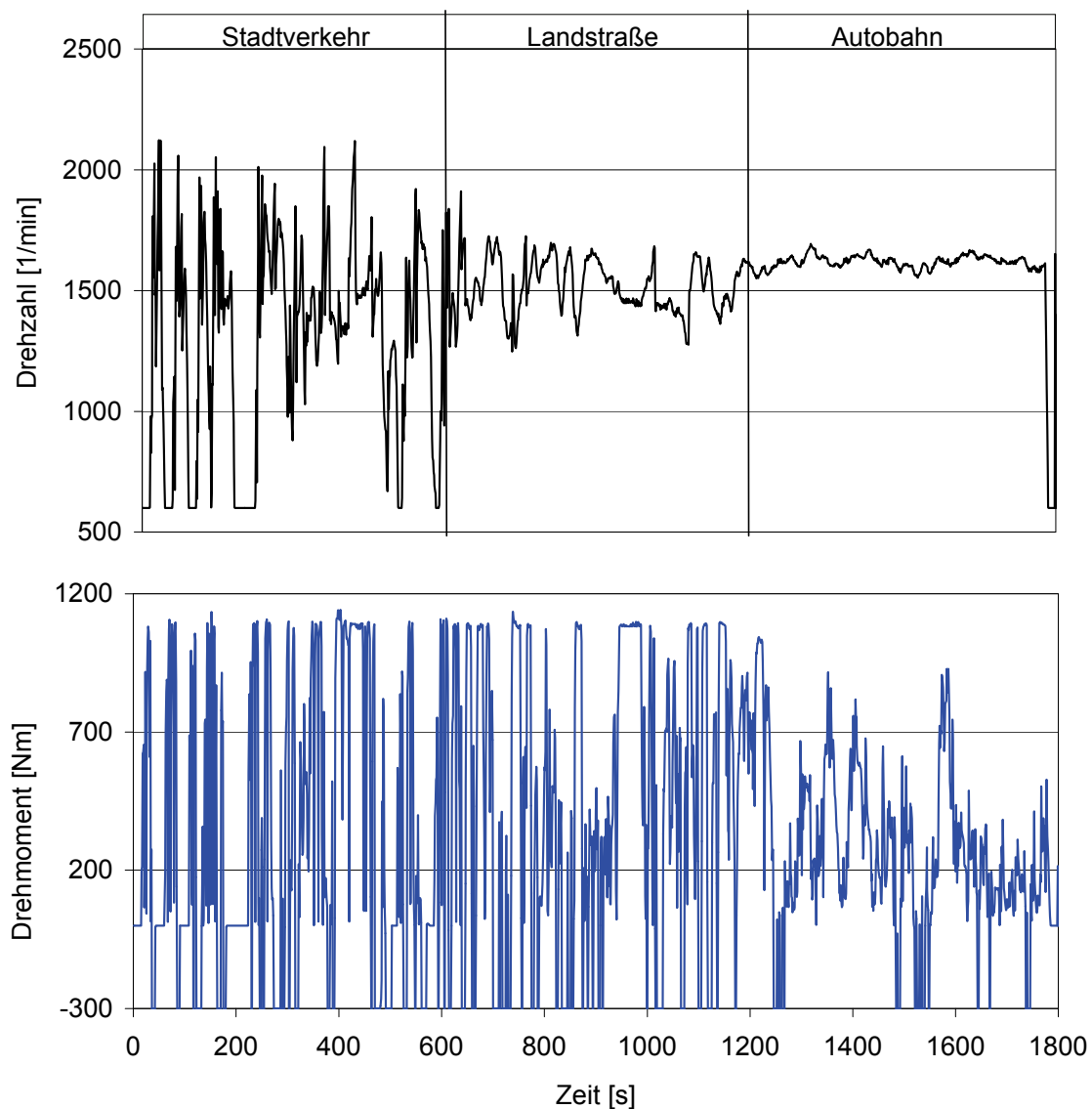


Abbildung 5-5: Drehzahl und Drehmoment im Verlauf des ETC-Tests.

5.2.1 Aufbau des Emissionsprüfstandes

In Abbildung 5-6 ist der schematische Aufbau des Emissionsprüfstandes dargestellt, wie er für die Untersuchungen am MAN Motor verwendet wurde.

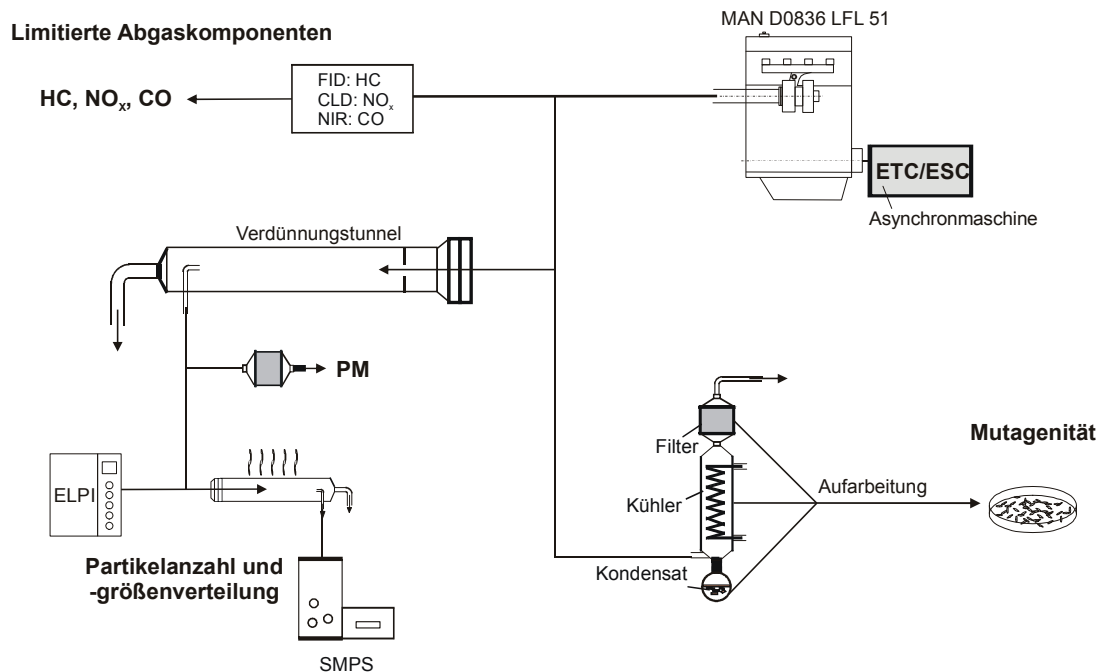


Abbildung 5-6: Schematischer Aufbau des Emissionsprüfstandes für den D0836 LFL 51.

Die Messung der gesetzlich limitierten gasförmigen Abgasemissionen erfolgte mit herkömmlichen Gasanalysatoren.

Die Partikelmasse wurde nach der Beprobung und anschließenden Auswägung von mit verdünntem Abgas beladenen teflonbeschichteten Glasfaserfiltern (T60A20, Pallflex Products Corp.) bestimmt. Die Filter wurden vor und nach den Messungen für 24 Stunden in einer Klimakammer bei einer Temperatur von $22^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$ und einer relativen Luftfeuchtigkeit von $45\% \pm 8\%$ konditioniert.

Die Ermittlung der Partikelanzahl- und -größenverteilung erfolgte im Anschluss an den Verdünnungstunnel mit einem ELPI sowie einem SMPS-System. Vor dem SMPS wurde noch eine zusätzliche Verdünnungsstrecke eingebaut, um Überladungen des Messsystems zu verhindern. Diese Verdünnungsstrecke wurde auf eine Temperatur von 250°C beheizt, um die Nukleation von flüchtigen Abgaskomponenten zu unterdrücken.

Für die Untersuchung des mutagenen Potenzials des Partikulats wurde ein Teilstrom des Rohabgases entnommen und in Anlehnung an die VDI-Richtlinie 3872 durch zwei hintereinander geschaltete Kühler geleitet und auf teflonbeschichteten Glasfaserfiltern (T60A20,

Pallflex Products Corp.) abgeschieden (VDI, 1989). Die anschließenden Untersuchungen wurden von PD Dr. Bünger an der Universität Göttingen durchgeführt. Alle Messungen am MAN Motor wurden mit jeweils zweifacher Wiederholung sowohl im ESC- als auch im ETC-Test mit den nachfolgend beschriebenen Kraftstoffen durchgeführt.

5.2.2 Verwendete Kraftstoffe

Neben den Untersuchungen an bereits am Kraftstoffmarkt etablierten Kraftstoffen war es Ziel, Erkenntnisse zum Emissionsverhalten eines modernen Euro IV-Nutzfahrzeugmotors beim Betrieb mit neuartigen synthetischen Kraftstoffen zu erhalten, denen ein großes Zukunftspotenzial nachgesagt wird (Pabst et al., 2007).

Zusätzlich zu den Kraftstoffen RME und DK_{ref} , die bereits am OM 906 LA hinsichtlich ihres Emissionsverhaltens untersucht wurden, kamen noch vier verschiedene Kraftstoffe zum Einsatz, die von der Cutec-Institut GmbH in Clausthal bereitgestellt wurden. Für die Herstellung der vier Prüfstandsproben wurde als Ausgangssubstanz „ein GTL-Kraftstoff biogenen Ursprungs – Biopar“ verwendet, der sich durch einen hohen Paraffinanteil auszeichnete.

Durch gezielte Destillation wurden aus dem Ausgangsprodukt drei Fraktionen gewonnen (S1, S2 und S3 in aufsteigender Reihenfolge des Siedepunktes). Durch Mischen wurden anschließend drei nachgebildete Kraftstoffe bereitgestellt, die sich durch Variationen in den Siedeverläufen voneinander unterschieden. Durch die auf diese Weise definierten Kraftstoffe mit variierenden Siedelinien sollten nach Maßgaben des Cutec-Instituts Abweichungen simuliert werden, die bei der Herstellung synthetischer Kraftstoffe über die Fischer-Tropsch-Synthese (FT-Synthese) auftreten können.

Cutec 1 ist das Resultat aus einer Mischung von 57% der Fraktion S1, 22% S2 und 20% S3 (Vol.%, gerundet). Cutec 1 simuliert somit einen synthetischen Kraftstoff mit einem höheren Paraffingehalt im Kettenlängenbereich von C_{11} bis C_{15} . Der Kraftstoff Cutec 2 setzt sich zusammen aus 27% S1, 24% S2 sowie 49% S3. Diese Fraktion steht stellvertretend für einen synthetischen Kraftstoff mit einem ausgeglichenen Paraffingehalt im Kettenlängenbereich von C_{11} bis C_{15} sowie im Bereich C_{16} bis C_{22} .

Der dritte Kraftstoff Cutec 3 spiegelt einen Kraftstoff mit höherem Paraffingehalt im Kettenlängenbereich von C_{16} bis C_{22} wieder. Cutec 3 wurde durch das Mischen aus 14% S1, 17% S2 und 69% S3 gewonnen.

Zusätzlich wurde vom Cutec-Institut eine vierte Fraktion mit niedrigem Paraffingehalt bereitgestellt, die einen erhöhten Olefingehalt (30%) aufwies. Durch Cutec 4 sollte ein Kraftstoff simuliert werden, der den Einfluss eines weniger selektiven Katalysators (Eisen an-

statt Cobaltkatalysator) bzw. aggressiveren Reaktionsbedingungen (Wasserstoffmangel) während der Herstellung mit berücksichtigt.

In Tabelle 5-6 sind die untersuchten Cutec-Kraftstoffe mit den entsprechenden Kurzbezeichnungen aufgeführt.

Tabelle 5-6: Am MAN Motor untersuchte Kraftstoffe des Cutec-Instituts.

Kraftstoffbezeichnung	Kraftstoff und Zusammensetzung
Cutec 1	Synthetischer Kraftstoff, höherer Paraffinanteil im Bereich C ₁₁ bis C ₁₅
Cutec 2	Synthetischer Kraftstoff, ausgeglichener Paraffinanteil im Bereich C ₁₁ bis C ₁₅ sowie im Bereich C ₁₆ bis C ₂₂
Cutec 3	Synthetischer Kraftstoff, höherer Paraffinanteil im Bereich C ₁₆ bis C ₂₂
Cutec 4	Synthetischer Kraftstoff mit niedrigem Paraffinanteil (Leichtfraktion) und einem Olefinanteil von 30%

In Abbildung 5-7 sind die Gaschromatogramme (GC) der vier Cutec-Kraftstoffe und DK_{ref} dargestellt. Für die GC-Untersuchungen wurde eine MXT-Kapillar-Säule mit Dimethylpolysiloxan als stationäre Phase verwendet. Auf die GC-Bedingungen bei denen diese Messungen durchgeführt wurden, wird in Kapitel 6.2.3.4 ausführlicher eingegangen. Die GC-Läufe der vier Cutec-Kraftstoffe spiegeln die in Tabelle 5-6 angegebenen Eigenschaften wider. Dabei wird deutlich, dass DK_{ref} einen wesentlich breiteren Bereich an Kohlenwasserstoffen abdeckt im Vergleich zu den vier Cutec-Kraftstoffen.

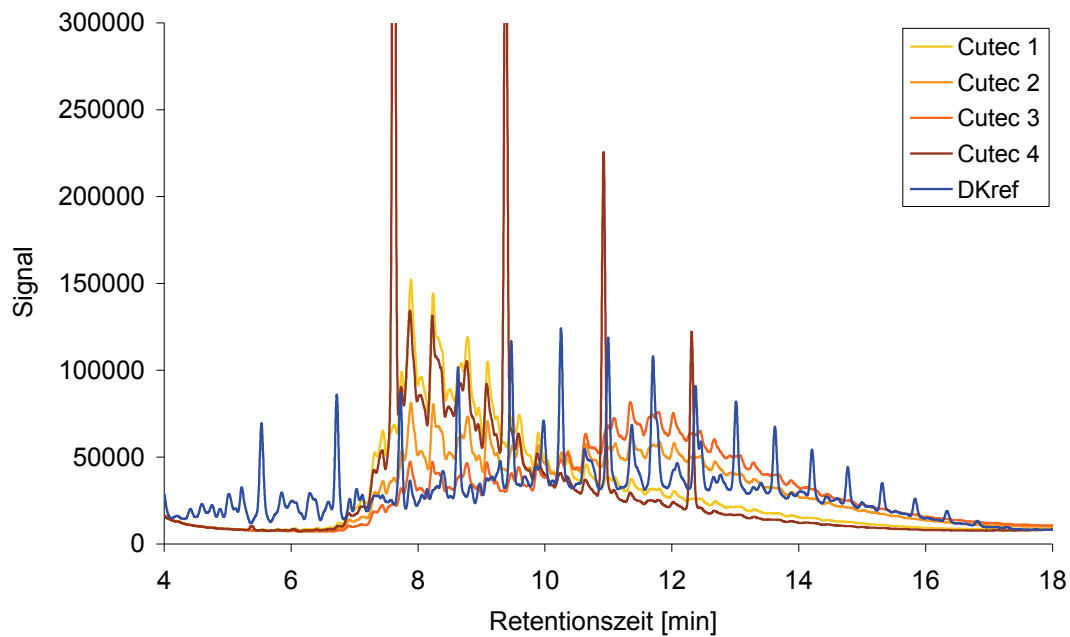


Abbildung 5-7: GC-Läufe der vier Cutec-Kraftstoffe und DK_{ref} .

Aufgrund der großen Bandbreite, die die vier Kraftstoffe im Hinblick auf ihre Zusammensetzung aufweisen, sind somit Unterschiede bei der dieselmotorischen Verbrennung zu erwarten, die in unterschiedlichen Emissionen resultieren.

Die Unterschiede in den Zusammensetzungen spiegeln sich auch in den Kraftstoffeigenschaften wider. Ein Auszug aus den Kraftstoffanalysen ist in Tabelle 5-7 dargestellt.

Tabelle 5-7: Auszug aus den Analysen der untersuchten Kraftstoffe.

Parameter	Einheit	DIN EN 14214	DIN EN 590	RME	Cutec 1	Cutec 2	Cutec 3	Cutec 4	DK_{ref}
Cetanzahl	---	Min. 51,0	Min. 51,0	54,5	58,5	61,1	62,0	54,3	53,2
Dichte	kg/m ³	860-900	820-845	883,9	796,0	807,7	814,2	789,3	834,7
Kin. Viskosität	mm ² /s	3,5-5,0	2,0-4,5	4,48	2,55	3,74	4,72	2,22	3,206
Schwefelgehalt	mg/kg	Max. 10	Max. 50	2,3	< 1	14	2,4	< 1	1,2

Die verwendeten Cutec-Kraftstoffe unterscheiden sich zum Teil erheblich von dem verwendeten DK_{ref} .

Die Unterschiede in den Kraftstoffzusammensetzungen machen sich auch in den unterschiedlichen Cetanzahlen der Cutec-Kraftstoffe bemerkbar, die auf die unterschiedlichen

Paraffingehalte zurückgeführt werden können. In der Literatur wird berichtet, dass eine hohe Cetanzahl mit einem hohen Paraffingehalt korreliert (Mineralölforum, 2000). Dadurch weist Cutec 3 mit einem Wert von 62,0 die höchste Cetanzahl auf, wohingegen mit 54,3 die niedrigste Cetanzahl für den Kraftstoff Cutec 4 resultiert. Lediglich DK_{ref} weist mit 53,2 einen niedrigeren Wert auf. Da die Cetanzahl, wie bereits in Kapitel 5.1.2 ausgeführt wurde, einen unmittelbaren Einfluss auf das Emissionsverhalten besitzt, sind für die Kraftstoffe Cutec 4 und DK_{ref} die höchsten Emissionen im Vergleich zu den anderen Kraftstoffen zu erwarten. Im Gegensatz dazu sollten die niedrigsten Emissionen für Cutec 3 resultieren.

Bezüglich der Dichten erfüllt keiner der Cutec-Kraftstoffe die vorgegebenen Grenzen von 820 bis 845 kg/m³ gemäß der Kraftstoffnorm DIN EN 590. Mit Dichten von 796 und 789,3 kg/m³ wird das zulässige Minimum von Cutec 1 und Cutec 4 deutlich unterschritten, der Kraftstoff Cutec 3 liegt nur knapp unter den Vorgaben.

Im Hinblick auf die Dichten der vier Cutec-Kraftstoffe sind auch hier erneut Korrelationen zu den einzelnen Kraftstoffdesigns erkennbar. Für Cutec 3, der einen im Vergleich zu den übrigen Cutec-Kraftstoffen erhöhten Anteil an längerkettigen Paraffinen im Bereich von C₁₆ bis C₂₂ aufweist, ergibt sich mit 814,2 kg/m³ die höchste Dichte, während Cutec 4 die geringsten Werte besitzt.

Im Hinblick auf die Schwefelgehalte können mit Ausnahme von Cutec 2 alle Kraftstoffe als schwefelfrei angesehen werden. Lediglich Cutec 2 weist mit einem Schwefelgehalt von 14 mg/kg einen deutlich höheren Wert auf. Woraus dieser erhöhte Schwefelgehalt resultiert, konnte abschließend nicht geklärt werden, da der Schwefelgehalt des Ausgangsstoffes unter 1 mg/kg lag (s. Tabelle A.1-10). Durch Wiederholung der Schwefelbestimmung konnten Messfehler seitens der mit der Analyse beauftragten Firma ausgeschlossen werden. Eine mögliche Erklärung für den stark erhöhten Schwefelgehalt für Cutec 2 könnten Anreicherungen im Zuge des Destillationsprozesses sein, allerdings konnte diese Annahme nicht endgültig belegt werden.

Des Weiteren wurden für den Kraftstoff Cutec 3 signifikant höhere Werte der Gesamtverschmutzung von 119 mg/kg, zulässig sind maximal 24 mg/kg, sowie für die Oxidationsstabilität ein Wert von 550 g/m³ (max. 25 g/m³) ermittelt (s. Tabelle A.1-8). Wie bereits für den Kraftstoff Cutec 2 konnten Messfehler bei der Bestimmung durch Wiederholungsmessungen ausgeschlossen werden. Abschließend war es nicht mehr möglich, die Fehlerquelle ausfindig zu machen. Denkbar sind allerdings auch hier Anreicherungen und Verunreinigungen während der Destillationsprozesse, die zu den signifikant erhöhten Werten für die Oxidationsstabilität und die Gesamtverschmutzung führten.

In Abbildung 5-8 sind die Siedeverläufe der am D 0836 LFL 51 verwendeten Kraftstoffe dargestellt.

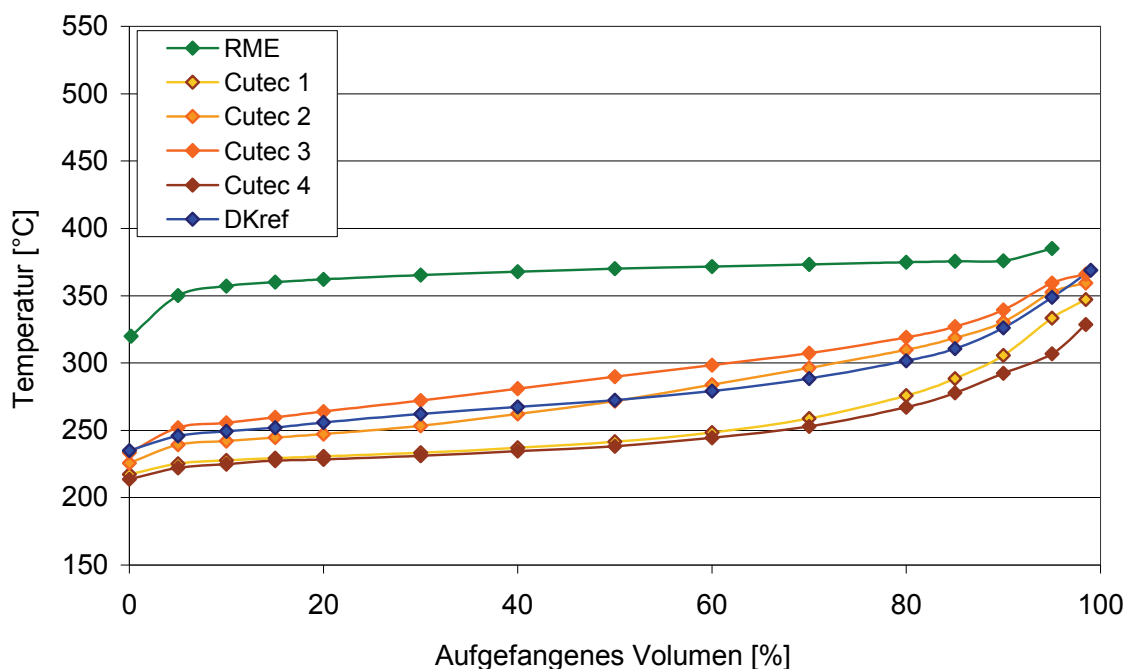


Abbildung 5-8: Siedeverläufe der am D 0836 LFL 51 untersuchten Kraftstoffe.

Die Siedeverläufe spiegeln die unterschiedlichen Eigenschaften der Kraftstoffe wider.

DK_{ref} ähnelt in seinem Siedelinienverlauf dem Kraftstoff Cutec 2. Dies steht in Übereinstimmung mit den in Abbildung 5-7 dargestellten GC-Läufen, in denen DK_{ref}, mit Ausnahme des vorderen Retentionsbereichs, eine ähnliche Kohlenwasserstoffverteilung aufweist wie Cutec 2.

Die Kraftstoffe Cutec 1 und Cutec 4 haben untereinander ein ähnliches Siedeverhalten, das sich von 220°C bis etwa 350°C erstreckt. Da sich länger-kettige n-Alkene und n-Alkane bezüglich ihrer Siedepunkte kaum voneinander unterscheiden, ergeben sich ähnliche Siedelinien, deren Abweichungen sich mit zunehmendem abdestilliertem Volumen leicht erhöhen. Aufgrund der höheren Gehalte an Paraffinen im Bereich C₁₆ bis C₂₂ liegen die Siedelinien für die beiden Kraftstoffe Cutec 2 und Cutec 3 höher als die der anderen Cutec-Kraftstoffe. Bedingt durch den höheren Paraffingehalt im Bereich C₁₆ bis C₂₂ liegt der Siedelinienverlauf für Cutec 3 leicht erhöht über dem von Cutec 2.

Durch die unterschiedlichen Kraftstoffmischungen wurden verschiedene Varianten der FT-Synthese simuliert, die zu unterschiedlichen Siedelinien des Dieselkraftstoffs führen können. Dies eröffnete die Möglichkeit, das Emissionsverhalten unterschiedlicher Kraftstoffdesigns mit besonderem Augenmerk auf die Partikel zu untersuchen.

5.3 Analysenmethoden für die gesetzlich limitierten Abgaskomponenten

Die Bestimmung und Aufzeichnung der gesetzlich limitierten Abgaskomponenten Kohlenmonoxid, Gesamtkohlenwasserstoffe und Stickoxide erfolgte sekundlich mittels herkömmlichen Gasanalysatoren. Die Auswertung der vorliegenden Emissionen erfolgte anschließend durch Mittelwertbildung der in der letzten Minute eines jeden Betriebspunktes aufgezeichneten Analysedaten.

5.3.1 Kohlenwasserstoffe (HC)

Der Gehalt der Kohlenwasserstoffe im Rohabgas wurde mit einem Flammenionisations-Detektor (FID) RS 55-T der Firma Ratfisch ermittelt.

Das Probegas wird hierbei in eine Helium-Wasserstoff-Flamme geführt, die in einem elektrischen Feld brennt. Die im Probegas enthaltenen Kohlenwasserstoffe werden durch die Flamme ionisiert. Die ionisierten Kohlenwasserstoffe werden zu den Elektroden, an denen eine elektrische Spannung anliegt, beschleunigt. Daraus resultiert ein elektrischer Strom, der elektronisch verstärkt als Messsignal dient. Dieser Strom verhält sich für alle organischen Kohlenwasserstoffmoleküle proportional zur Anzahl der C-Atome, die pro Zeiteinheit verbrennen und ermöglicht auf diese Weise die Bestimmung des HC-Gehaltes im Rohabgas. Die Kalibrierung erfolgte mit Propan (C_3H_8 , 276 ppm) als Einpunktkalibrierung. Dabei führt eine mittels eines Thermostaten konstant auf 190°C beheizte Leitung das heiße und zuvor gefilterte Abgas dem HC-Analysator zu. Mit der Beheizung des Gasweges soll eine vorzeitige Kondensation höhersiedender Kohlenwasserstoffe vermieden werden (Pierburg Instruments, 2002).

5.3.2 Kohlenmonoxid (CO)

Der CO-Gehalt wurde mit einem Gasanalysator der Firma Multor 710 (Firma Maihak) analysiert. Dieses Gerät arbeitet nach dem nicht dispersen Infrarotlicht Verfahren (NDIR-Verfahren).

Im Prinzip besteht die Messeinrichtung aus einer Referenz- und einer Probenküvette, die mit infrarotem Licht bestrahlt werden, dessen Wellenlänge auf charakteristische Absorptionen des Kohlenmonoxids abgestimmt ist. Mit Hilfe eines rotierenden Chopperrades (Lichtzerhacker) wird abwechselnd die infrarote Strahlung in die jeweilige Proben- und Referenzküvette geleitet. Die Probenseite der längs geteilten Analysenküvette wird vom

Messgas durchströmt, während die Referenzseite mit einem Gas gefüllt ist, das an der zu betrachtenden Stelle des Spektrums keine Absorption aufweist.

Nach Durchlauf der Infrarotstrahlung durch die Probenküvette gelangen sie zum opto-pneumatischen Detektor.

Der Detektor besteht aus einer Absorptions- und Ausgleichskammer, die durch einen Strömungskanal, in dem sich ein Mikroströmungsfühler befindet, miteinander verbunden sind. Beide Kammern sind mit dem zu messenden infrarotaktiven Gas gefüllt. Trifft nun die durch die Probenküvette geleitete Infrarotstrahlung auf das Gas in der Absorptionskammer im Detektor, so wird es nicht so stark erwärmt, da ein Teil der ausgesendeten Strahlung vom Messgas absorbiert wurde. Das Volumen des sich abkühlenden Gases in der Absorptionskammer nimmt ab. Zum Ausgleich strömt Gas aus der Ausgleichskammer durch den Strömungskanal in die Absorptionskammer. Diese Strömung wird durch den Mikroströmungsfühler erfasst und in eine elektrische Spannung umgewandelt und stellt ein Maß für den Gehalt der Messkomponente CO dar. Dieser Vorgang wiederholt sich bei Bestrahlung der Referenzküvette lediglich mit dem Unterschied, dass sich das Gas in der Absorptionskammer stärker erwärmt. Das Gas strömt nun von der Absorptionskammer über den Strömungskanal in die Ausgleichskammer (Pierburg Instruments, 2002).

5.3.3 Stickoxide (NO_x)

Die Stickoxide wurden mit einem Chemilumineszenzdetektor der Firma EcoPhysics (CLD 700 EL ht) analysiert. Bei diesem Messverfahren wird die durch chemische Vorgänge ausgelöste Lichtausstrahlung (Chemilumineszenz) des angeregten Stickstoffdioxidmoleküls NO₂^{*} ausgenutzt. Das angeregte NO₂^{*}-Molekül wird über die Oxidation des NO erzeugt. Dazu wird Ozon (O₃) aus reinem Sauerstoff (O₂) mittels elektrischer Energie durch einen im Analysator integrierten Ozonator produziert. Das zuvor erzeugte Ozon wird dem Probengas zugeführt und führt zur Bildung von NO₂ und angeregtem NO₂^{*} gemäß den folgenden Reaktionen:



Bei der Oxidation des NO läuft in 10% aller Fälle die obere Teilreaktion (Gleichung 5-1) ab, so dass stets ein bestimmter Anteil angeregter NO₂^{*}-Moleküle gebildet wird. Unter Aussendung von Photonen kehren die angeregten NO₂^{*}-Moleküle wieder in den Grundzu-

stand zurück (Gleichung 5-3) und können mit Hilfe eines Photomultipliers detektiert werden.



Die Zahl der registrierten Strahlungsimpulse ist somit ein Maß für den NO-Gehalt im Abgas. Da im Probegas jedoch neben NO auch NO₂ vorliegt, wird der Gasstrom in zwei gleiche Teile aufgetrennt. Der erste Teilstrom fließt direkt in die Messkammer, die genau nach dem oben beschriebenen Prinzip arbeitet. Der zweite Teilstrom durchläuft zuvor einen Konverter, in dem das NO₂ zu NO reduziert wird, und gelangt anschließend in eine zweite, identische Messkammer. Die gezählten Lichtquanten des zweiten Teilstroms sind demnach ein Maß für die NO_x-Konzentration im Abgas. Der Anteil an Stickstoffdioxid im Probegas erfolgt über Differenzbildung zwischen dem Gesamtanteil und dem Anteil an Stickstoffmonoxid (Pierburg Instruments, 2002).

5.3.4 Partikelmasse (PM)

Die Ermittlung der Partikelmasse erfolgte an einem Abgasteilstromverdünnungstunnel, der das Abgas verdünnt und auf unter 51,7°C abkühlt. Dazu wird für jeden Betriebspunkt ein Teilstrom des verdünnten Abgases aus dem Tunnel entnommen und durch einen zweistufigen Filter geleitet, auf dem die Partikel gesammelt werden. Mit Hilfe eines Massendurchflussreglers wird hierbei ein definierter Volumenstrom eingestellt. Das Gesamtprobevolumen V_{SAM} , das durch den Filter gesogen wird, ergibt sich aus der Vorgabe, dass die Filterbelegung je Prüfphase mindestens vier Sekunden je 0,01 Wichtungsfaktor im ESC-Test dauern muss. Dies muss zudem so spät wie möglich erfolgen und darf nicht früher als fünf Sekunden vor dem Phasenende abgeschlossen sein. Für die Probenahme wird für jeden Betriebspunkt die Verdünnung errechnet und der Massendurchflussregler so eingestellt, wie es der Wichtung im ESC-Test entspricht (Abbildung 5-1). Die Probenahme erfolgt entsprechend der Richtlinie 1999/96/EG jeweils 60 Sekunden lang und endet drei Sekunden vor Ende des Betriebspunktes (Richtlinie 1999/96/EG, 1999a).

Dabei wird das Verdünnungsverhältnis, das sich aus den CO₂-Gehalten im Rohabgas, in der Verdünnungsluft und im verdünnten Abgas ergibt, ständig überwacht. Gegebenenfalls kann so das Abgasprobevolumen durch Verlängern bzw. Verkürzen der Probenahmezeit korrigiert werden. Der Wichtungsfaktor, der sich aus Gleichung 5-4 ergibt, muss dabei mit $\pm 7\%$ eingehalten werden.

$$W_{Fi} = \frac{V_{SAM,i} \cdot \sum_i (V_{ASi} \cdot W_{Fi})}{V_{SAM} \cdot q_i \cdot V''_{AS,i}} \quad \text{Gl. 5-4}$$

mit

V_{SAM}	Gesamtprobevolumen
$V_{SAM,i}$	Probevolumen im Betriebspunkt i
V''_{ASi}	Abgasvolumenstrom im Betriebspunkt i
W_{Fi}	Wichtungsfaktor des Betriebspunktes i
q_i	Abgasverdünnungsverhältnis im Betriebspunkt i.

Die spezifische Partikelemission berechnet sich dann nach Gleichung 5-5:

$$PM = \frac{M_{PF} \cdot \sum_i (V''_{ASi} \cdot W_{Fi})}{V_{SAM} \cdot \sum_i (P_i \cdot W_{Fi})} \quad \text{Gl. 5-5}$$

mit

PM	spezifische Partikelemission
M_{PF}	Gesamtmasse auf den Partikelfiltern
P_i	Leistung im Betriebspunkt i.

Bei den verwendeten Filtern handelt es sich um PTFE-beschichtete Glasfaserfilter (T60A20, Pallflex Products Corp.), deren gravimetrische Analyse per Mikrogrammwaage erfolgt (Sartorius M5P; Genauigkeit: $\pm 1 \mu\text{g}$). Vor dem Gebrauch wurden die Filter für 24 Stunden bei einer Temperatur von $22^\circ\text{C} \pm 3^\circ\text{C}$ und einer relativen Luftfeuchtigkeit von $45\% \pm 8\%$ in einer Klimakammer konditioniert. Die gravimetrische Auswertung der belegten Filter erfolgte abermals nach einer 24-stündigen Konditionierung unter gleichen Bedingungen. Die Gesamtmasse auf den Partikelfiltern ergab sich dann aus der Massendifferenz zwischen den belegten und den unbelegten Filtern (Richtlinie 1999/96/EG, 1999b).

5.4 Mutagenität der organisch löslichen Partikelfraktion

Für die Probenahme wurden in Anlehnung an die VDI-Richtlinie 3872 ein Dimrothkühler und ein Intensivkühler hintereinander geschaltet verwendet. Mittels eines Kryostaten wurden die Kühler auf eine Temperatur von -18°C heruntergekühlt. Als Kühlmittel wurde Gly-

kol verwendet. Dadurch sollte zum einen das Abkühlen des Rohabgases auf eine Temperatur unter 50°C erreicht werden, zum anderen sollte so sichergestellt werden, dass flüchtige Abgaskomponenten in der Gasphase kondensieren und sich zum Teil an den Partikeln anlagern und somit mit erfasst werden können. Das heiße Rohabgas wurde direkt hinter dem Schalldämpfer entnommen und mittels eines Teflonschlauches und einer Glasolive in die Kühler geleitet.

Ein 250 mL Rundkolben diente dazu, das während des Motorlaufs entstehende Kondensat aufzufangen. Nach den Kühlern befand sich ein Filterhalter, in dem hintereinander zwei Filter Platz fanden. Der zweite Filter diente dabei als Backup-Filter und sollte Partikel, die vom ersten Filter durchgelassen wurden, sammeln. Durch eine Vakuumpumpe wurde das zu untersuchende Abgas angesogen. Mittels eines Massenflussreglers, der zwischen dem Filterhalter und der Vakuumpumpe platziert wurde, wurde ein konstanter Probenvolumenstrom von 25 L/Minute gewährleistet.

Das sich im Abgasstrom befindliche Partikulat wurde auf PTFE-beschichteten Glasfaserfilter (T60A20, Fa. Pall, 70 mm) gesammelt und nach dem Auswiegen bei -20°C gelagert. Auch während des Transports zur Universität Göttingen wurde die Kühlkette nicht unterbrochen.

Am Institut für Arbeits- und Sozialmedizin der Universität Göttingen erfolgte die Extraktion in einer Soxhlet-Apparatur mit 150 mL Dichlormethan, da mit diesem Lösungsmittel die größte mutagene Aktivität gewonnen werden kann (Siak et al., 1981). Die Extraktionsdauer betrug zwölf Stunden und entsprach 50 bis 60 Extraktionszyklen. Die Extrakte wurden anschließend im Rotationsverdampfer eingeeengt, unter einem Stickstoffstrom eingetrocknet und in dem für die Bakterien nicht toxischen Lösungsmittel Dimethylsulfoxid (DMSO) aufgenommen. Anschließend wurden verschiedene Konzentrationen dieses Gesamtextraktes hergestellt und mit dem im Folgenden beschriebenen Ames-Test auf ihre mutagene Wirkung untersucht.

Der Salmonellen-Mikrosomen-Test, der nach dem Entwickler des Assays auch Ames-Test genannt wird, deckt die mutagenen Eigenschaften eines weiten Spektrums von chemischen Substanzen und Gemischen durch die Rückmutation einer Serie von verschiedenen Teststämmen auf (Ames et al., 1975). Der Ames-Test ist das weltweit am häufigsten eingesetzte in-vitro-Testverfahren, um die Mutagenität komplexer Gemische zu untersuchen (Bünger et al., 2003a).

Der Test wurde nach dem überarbeiteten Protokoll von Maron und Ames (1983) mit den Bakterienstämmen TA 98 und TA 100 durchgeführt. TA98 deckt Rasterschub-Mutationen und TA100 Basenpaar-Substitutionen auf.

Die Tests wurden mit und ohne metabolische Aktivierung durch mikrosomale Monooxygenasen (S9-Fraktion) durchgeführt. Diese S9-Fraktion wird aus Rattenlebern nach der Beschreibung von Maron und Ames (1983) gewonnen. Als Positivkontrollen wurden die Mutagene Methylmethansulfonat, 2-Aminofluoren und Nitrobenzanthron verwendet. Alle Proben wurden parallel sowohl ohne metabolisierendes System als auch mit vierprozentigem S9-Zusatz an sechs verschiedenen Konzentrationen der Extrakte getestet. Die doppelt angelegten Testreihen wurden mindestens dreimal wiederholt. Nach den Kriterien von Ames et al. (1975) wurden die Ergebnisse als positiv gewertet, wenn es zu einer Verdoppelung in der Kolonienzahl der Rückmutationen kommt und eine dosisabhängige, reproduzierbare Dosis-Wirkungs-Beziehung vorliegt (Bünger et al., 2003a).

6 Darstellung des analytischen Verfahrens

6.1 Untersuchung des Temperatureinflusses auf die Partikelgrößenverteilung

Wie bereits in Kapitel 3.2.1 ausgeführt wurde, kann die Bildung von Partikeln aus der dieselmotorischen Verbrennung sowohl im Brennraum als auch während der Verdünnung erfolgen. Wobei Partikel, die während der Verdünnung gebildet werden, auf die Nukleation flüchtiger Substanzen zurückgeführt werden können. Einen Einfluss auf die Bildung von Nukleationspartikeln hat unter anderem der Schwefelgehalt im Kraftstoff (Pungs et al., 2000; Majewski, 2002; Burtscher, 2005; Schneider et al., 2005).

In früheren Untersuchungen bezüglich des Emissionsverhaltens von RME im Vergleich mit anderen Kraftstoffen wurde stets ein höherer Ausstoß an Partikeln im Nukleationsbereich von 10 bis 30 nm festgestellt, während dies für andere untersuchte Kraftstoffe nicht so gravierend war (Munack et al., 2003; Kaufmann, 2004; Krahel et al., 2004; Munack et al., 2005). Da es sich bei RME um einen schwefelfreien Kraftstoff handelt, sollte zu erwarten sein, dass beim Betrieb mit diesem Kraftstoff entsprechend der aktuellen Datenlage keine Nukleationspartikel emittiert werden.

Die verwendete Messtechnik mit dem SMPS lässt keine detaillierten Unterscheidungen von Ruß- und Kondensationsteilchen zu, da in dieser Messanordnung der elektrische Mobilitätsdurchmesser bestimmt wird, der eine von Masse und Dichte unabhängige Größe ist (Hinds, 1999). Somit sind keine Aussagen möglich, inwieweit die in früheren Untersuchungen gemessenen Partikel bereits im Brennraum gebildet werden und es sich somit um feste Dieselrußpartikel handelt, oder sie infolge von Prozessen während der Verdün-

nung gebildet werden. Da über die Eigenschaften und möglichen Gefahren, die von diesen Partikeln ausgehen können, bisher wenig bekannt ist, sollen im Rahmen der vorliegenden Arbeit detaillierte Erkenntnisse über Dieselrußpartikel und deren chemische Zusammensetzung generiert werden.

In ersten Untersuchungen sollten zunächst flüchtige und nichtflüchtige Bestandteile der Partikel voneinander abgetrennt werden, um zu klären, ob die gemessenen Partikel auf Prozesse während der Verbrennung oder Verdünnung zurückgeführt werden können. Derzeit werden zwei verschiedene Verfahren favorisiert, die beide die Abtrennung der flüchtigen Partikelanteile zum Ziel haben. Dies sind der Thermodenuder und das Hot Dilution System.

Im Thermodenuder werden flüchtige Substanzen, deren Siedepunkte unterhalb von 300°C liegen, thermisch verdampft und an einem Adsorber, in der Regel Aktivkohle, aufgefangen (Burtscher et al., 2001). Allerdings birgt dieses System viele Nachteile. In verschiedenen Studien wurde über Missweisungen beim Einsatz eines Thermodenuders berichtet. Literaturstudien (Fiertz und Burtscher, 2003; GRPE, 2003) haben ergeben, dass Thermodenuder, gleich von welchem Hersteller, nicht in der Lage sind, die Gesamtzahl an flüchtigen Bestandteilen der emittierten Partikel zu entfernen. So ist es nicht möglich, Komponenten ab C₄₀ mit Hilfe eines Thermodenuders aus dem Abgas zu entfernen (GRPE, 2003). Diese Substanzen sind auf die Emission von Schmieröl (ca. C₁₅-C₄₀) zurückzuführen und können mit 20 bis 60% an der organischen Partikelphase beteiligt sein (Lapuerta et al., 2003b; Wang und Stout, 2006). Zusätzlich kommt es durch den Einsatz eines Thermodenuders zu Partikelverlusten sowie einer Emission von Partikeln (Fiertz und Burtscher, 2003, GRPE, 2003).

Der Verlust von Partikeln kann dadurch erklärt werden, dass ein Teil des Abgases in die Aktivkohle gelangt und hier gehalten wird. Das Entstehen zusätzlicher Partikel konnte ebenfalls nachgewiesen werden; dies ist mit einem Ablösen der Aktivkohle nach einem längeren Betrieb zu erklären (Fiertz und Burtscher, 2003). Um dieses Problem zu umgehen, ist es notwendig, die Aktivkohle in regelmäßigen Abständen zu erneuern. Problematisch hierbei ist allerdings, dass es keine eindeutigen Anzeichen dafür gibt, wann ein Austausch notwendig wird.

Eine Alternative zum Thermodenuder bietet das von der PMP Gruppe (Particle Measurement Programme) empfohlene Hot Dilution System, die sogenannte heiße Verdünnung.

Bei der Hot Dilution wird das zu untersuchende Abgas auf eine Temperatur geheizt, bei der die flüchtigen Komponenten in die Gasphase übergehen. Anschließend wird das Abgas ausreichend verdünnt, um eine Übersättigung und damit die Kondensation der flüchtigen Komponenten zu verhindern. Die flüchtigen Abgaskomponenten verbleiben somit in

der Gasphase und üben keinen Einfluss auf die Partikelanzahlmessung aus (Fiertz und Burtscher, 2003). Die Vorteile eines Hot Dilution Systems gegenüber einem Thermodenuder sind, dass keine Partikelverluste auftreten und dass das System nicht auf Aktivkohle angewiesen ist, die einen regelmäßigen Austausch benötigt. Und als wichtigstes Kriterium gilt, dass alle flüchtigen Komponenten der emittierten Partikel durch den Einsatz eines Hot Dilution Systems entfernt werden können. Dazu gehören auch C₄₀-Verbindungen, die mit einem Thermodenuder nicht entfernt werden konnten (GRPE, 2003).

Aufgrund der Nachteile des Thermodenuders wurde eine beheizbare Verdünnungsstrecke verwendet, welche im Rahmen der hier vorliegenden Arbeit am vTI speziell für die hier dargestellten Untersuchungen entwickelt wurde. Die Verdünnungsstrecke sollte zwei Aufgaben erfüllen. Zum einen sollte eine sekundäre Verdünnung auf ein Neuntel gewährleistet werden, um Überladungen des SMPS zu verhindern. Zum anderen sollte die beheizte Verdünnungsstrecke eine Abtrennung und folglich Unterscheidung von flüchtigen respektive festen Partikelbestandteilen ermöglichen, die anschließend im SMPS gemessen werden sollten.

Realisiert wurden diese Vorgaben durch die Verwendung einer Heizmanschette, die ein Beheizen der Verdünnungsstrecke von bis zu 350°C ermöglichte. Für die Verdünnung in der Verdünnungsstrecke wurde gefilterte und vorgeheizte Druckluft in das System eingebracht. Das Erhitzen der Druckluft wurde durch einen Heizschlauch realisiert; wodurch es möglich war, das Abgas in der Verdünnungsstrecke mit bis zu 350°C heißer, partikelfreier Luft zu verdünnen. Über einen Massenflussregler (MFC) wurde ein konstanter Volumendurchsatz gewährleistet. Der MFC wurde für alle Messungen auf einen konstanten Volumendurchfluss von 9 L/Min eingestellt. Ein Schema des entwickelten Aufbaus ist in Abbildung 6-1 dargestellt.

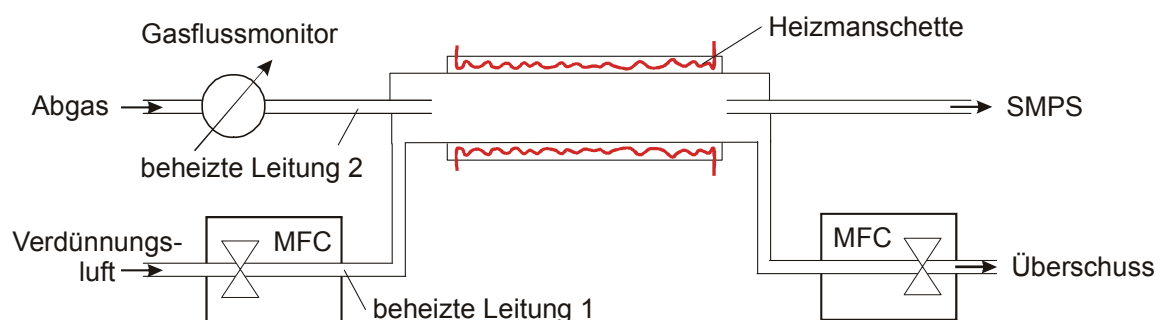


Abbildung 6-1: Schematischer Aufbau der beheizbaren Verdünnungsstrecke.

Mit diesem System war es möglich, in einem Temperaturbereich von 20 bis 350°C zu messen. Die beheizbare Verdünnungsstrecke gewährleistet zum einen durch das Hoch-

heizen des verdünnten Abgases, dass die flüchtigen Partikelbestandteile in die Gasphase übergehen. Zum anderen wird durch die Verdünnung mit der Druckluft das Sättigungsverhältnis der flüchtigen Abgaskomponenten soweit erniedrigt, dass keine Nukleationsvorgänge stattfinden können (Wei et al., 2001; Mathis et al., 2004).

Da mit der beheizbaren Verdünnungsstrecke der Einfluss der Temperatur auf die Partikelgrößenverteilung untersucht werden sollte, mussten zuvor die entsprechend der allgemeinen Gasgleichung auftretenden Veränderungen in den Volumina des verdünnten Abgases, die mit einer Veränderung der Temperatur einhergehen, mit berücksichtigt werden. Entsprechend dem Gesetz von Gay-Lussac verhält sich das Volumen eines idealen Gases unter der Annahme gleichbleibenden Druckes und gleichbleibender Stoffmenge entsprechend Gleichung 6-1 proportional zur Temperatur.

$$V(T) = \frac{V_0}{T_0} T \quad \text{Gl. 6-1}$$

mit

T_0	Temperatur am Nullpunkt der Celsiusskala
T	Temperatur der Verdünnungsstrecke
V_0	Volumen bei T_0
$V(T)$	Volumen bei T

Aufgrund der veränderten Volumina, die mit einer Erhöhung der Temperatur in der beheizbaren Verdünnungsstrecke einhergehen, ergeben sich auch veränderte Durchflussraten, die bei allen hier vorgestellten Messungen der spezifischen Partikelanzahlen mit dem SMPS berücksichtigt wurden.

Somit ergeben sich unter Beachtung der allgemeinen Gasgleichung folgende Durchflussraten für die entsprechenden untersuchten Temperaturen in der beheizbaren Verdünnungsstrecke (Tabelle 6-1).

Tabelle 6-1: Durchflussraten bei unterschiedlichen Temperaturen

Temperatur [°C]	Durchflussraten [L/Min]
20	9,00
40	9,61
60	10,23
80	10,84
100	11,46
120	12,07
150	12,99
200	14,53
250	16,06
300	17,60
350	17,90

Die in Tabelle 6-1 dargestellten Durchflussraten wurden in den Berechnungen der Partikelgrößenverteilungen im Rohabgas mit berücksichtigt.

Am Einlass des SMPS wurde ein Fluss von 1 L/Min eingestellt, der vor jeder Messung überprüft und gegebenenfalls neu eingestellt wurde. Durch einen zweiten Massendurchflussregler wurde am Ende der Leitung ein konstanter Volumenstrom aus dem System abgeführt. Dieser wurde auf 9 L/Min eingestellt.

Bevor erste Messungen mit der beheizbaren Verdünnungsstrecke durchgeführt werden konnten, wurde das System gründlich auf mögliche Fehlerquellen hin untersucht, die durch Wandverluste aufgrund von Thermophorese auftreten können.

Thermophorese bezeichnet die Bewegung von Aerosolteilchen entlang eines Temperaturgradienten in einem Gas, die typischerweise von heiß nach kalt verläuft. Tritt eine kalte Oberfläche mit einem warmen Gas in Kontakt, so werden Partikel aufgrund von Thermophorese an der kalten Oberfläche abgelagert.

In einem abgeschlossenen System, wie beispielsweise in der beheizbaren Verdünnungsstrecke, kann es somit bei einer ungenügenden Wärmeisolierung zu Wandverlusten von Partikeln kommen. Um zu untersuchen, inwieweit Partikelverluste aufgrund von Thermophorese in der beheizbaren Verdünnungsstrecke auftreten, wurde die Temperatur an drei verschiedenen Stellen des Systems auf mögliche Temperaturgradienten hin untersucht. In Abbildung 6-2 sind die drei Messpunkte (rot) dargestellt, an denen die Ermittlung der thermophoretischen Wandverluste stattfand.

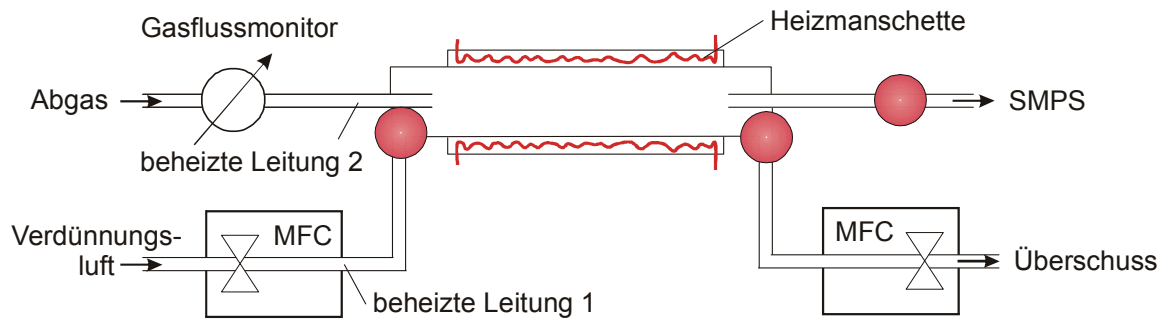


Abbildung 6-2: Messpunkte für die Ermittlung thermophoretischer Wandverluste.

Untersucht wurde die heiße Verdünnungsstrecke hinsichtlich möglicher Temperaturgradienten am Einlass des Systems sowie am Auslass, da hier aufgrund ungenügender Isolierungen des Messsystems mit unterschiedlichen Temperaturen zu rechnen ist. Des Weiteren wurden Temperaturmessungen in der Entnahmesonde durchgeführt, die dazu dient, einen Teil des verdünnten Abgases dem SMPS zu zuführen. Auch in diesem Messbereich ist das Auftreten eines Temperaturgradienten aufgrund ungenügender Isolierung möglich. Zusätzlich dazu wurden die Temperaturen an jeder Messstation sowohl im Zentrum des Verdünnungssystems als auch an den Wandungen gemessen, um Verluste an diesen Stellen auszuschließen. An allen drei Messstationen konnten keine Temperaturunterschiede zwischen den Wandungen und dem Zentrum festgestellt werden.

Für die Ermittlung der thermophoretischen Verluste innerhalb der beheizbaren Verdünnungsstrecke wurde zum einen die Temperatur am Einlass (T_{in}) untersucht, an dem die Verdünnung des Abgases mit der heißen Verdünnungsluft stattfindet. Zum anderen wurde die Temperatur am Auslass (T_{out}) gemessen, an dem das überschüssige Abgas aus dem Verdünnungssystem entfernt wird.

Die Berechnung der thermophoretischen Verluste (L_t) erfolgte entsprechend Gleichung 6-2 (Wei et al., 2001).

$$L_t = 1 - \left(\frac{T_{out}}{T_{in}} \right)^{0,38} \quad \text{Gl. 6-2}$$

mit

L_t	thermophoretische Verluste
T_{in}	Temperatur am Einlass
T_{out}	Temperatur am Auslass

Insgesamt haben die Messungen ergeben, dass Verluste aufgrund von Thermophorese innerhalb des Verdünnungssystems maximal 2% ausmachen.

Für die Bestimmung thermophoretischer Verluste innerhalb der Zuleitung zum SMPS wurde die Temperatur am Auslass gemessen und in diesem Fall als T_{in} definiert. Als T_{out} erfolgte die Messung der Temperatur am Ende der Zuleitung. Nach Gleichung 6-2 lagen die Verluste in der Zuleitung zum SMPS im schlechtesten Fall bei 6%.

Vor dem Hintergrund des Gesamtfehlers, der bei den Messungen mit dem SMPS auftreten kann, ergeben sich die in Abbildung 6-3 am Beispiel des OM 906 LA beim Betrieb mit DK_{ref} dargestellten Partikelgrößenverteilungen.

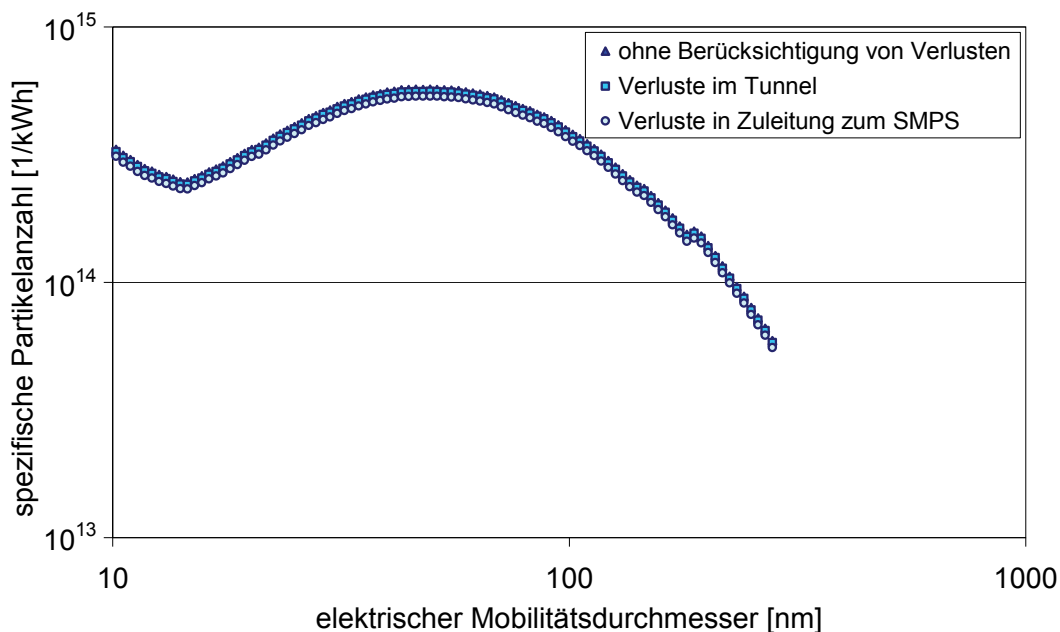


Abbildung 6-3: Partikelgrößenverteilung unter Berücksichtigung möglicher Verluste (DK_{ref}).

Dabei wurde zum einen die Partikelgrößenverteilung ohne Berücksichtigung der möglichen Verluste aufgrund von Thermophorese abgebildet. Zum anderen sind die Partikelgrößenverteilungen unter Einbeziehung der zuvor berechneten Verluste im Verdünnungstunnel und in der Zuleitung dargestellt.

Wie aus Abbildung 6-3 hervorgeht, sind unter realen Bedingungen die ermittelten Verluste jedoch vernachlässigbar. Somit ist die entwickelte heiße Verdünnungsstrecke ausreichend isoliert, um Wandverluste der Partikel aufgrund thermophoretischer Effekte zu verhindern. Mit Kenntnis möglicher thermophoretischer Wandverluste und unter Berücksichtigung der Änderungen in den Volumina bei unterschiedlichen Temperaturen wurde der Einfluss der Temperatur auf die Partikelgrößenverteilung an RME und DK_{ref} untersucht. Im

Folgenden wird auf die Versuchsdurchführung und die Ergebnisse dieser Messungen näher eingegangen.

6.1.1 Einfluss der Temperatur auf die Partikelgrößenverteilung

Versuche zum Einfluss der Temperatur auf die Partikelgrößenverteilung, gemessen mit dem SMPS, wurden im Temperaturbereich von 20 bis 300°C durchgeführt. Die Untersuchungen wurden mit RME und DK_{ref} durchgeführt, da beide Kraftstoffe in ausreichenden Mengen zur Verfügung standen. Jede Messung wurde bei der jeweiligen Temperatur, mit vierfacher Wiederholung im Betriebspunkt neun (1800 min^{-1} ; 265 Nm) ohne Oxidationskatalysator durchgeführt. Dieser Betriebspunkt wurde für die Untersuchungen gewählt, da in diesem Punkt sowohl der Nukleationsbereich als auch der Akkumulationsbereich vertreten sind und der Einfluss der Temperatur somit auf beide Bereiche beobachtet werden konnte (Abbildung 6-4).

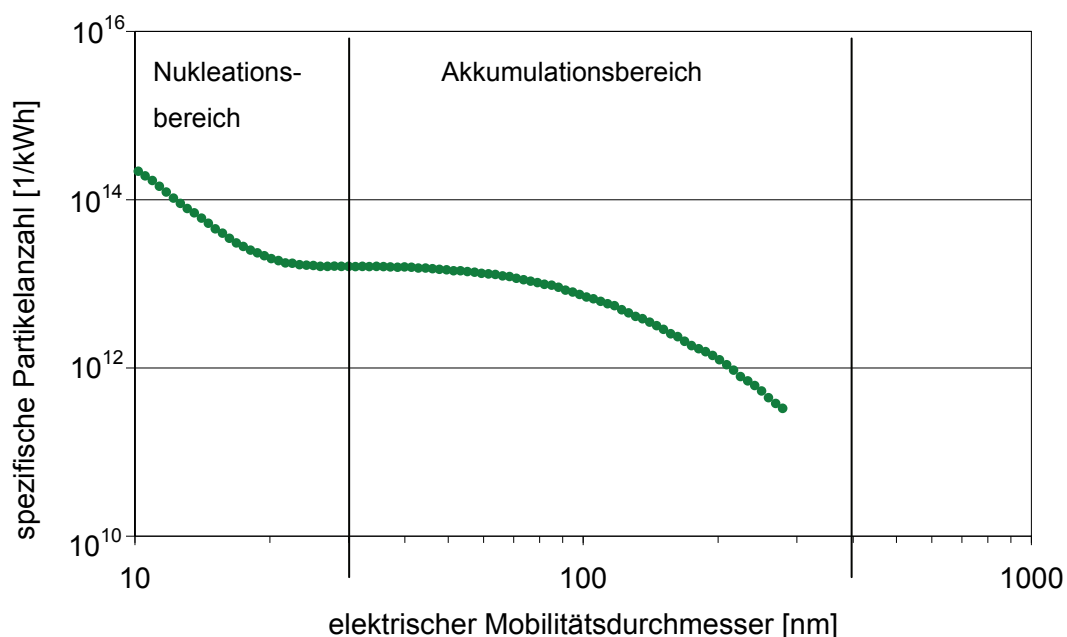


Abbildung 6-4: Nukleations- und Akkumulationsbereich im BP 9 des ESC-Tests (RME).

Die Messungen wurden ohne Oxidationskatalysator durchgeführt, um den Effekt der Temperatur besser untersuchen zu können. Unter diesen Messbedingungen ist gewährleistet, dass flüchtige organische Substanzen – die zur Bildung von Nukleationspartikeln führen – in ausreichender Menge zur Verfügung stehen.

Die Ergebnisse für die Messungen der Partikelgrößenverteilung in Abhängigkeit der Temperaturen für DK_{ref} sind in Abbildung 6-5 dargestellt.

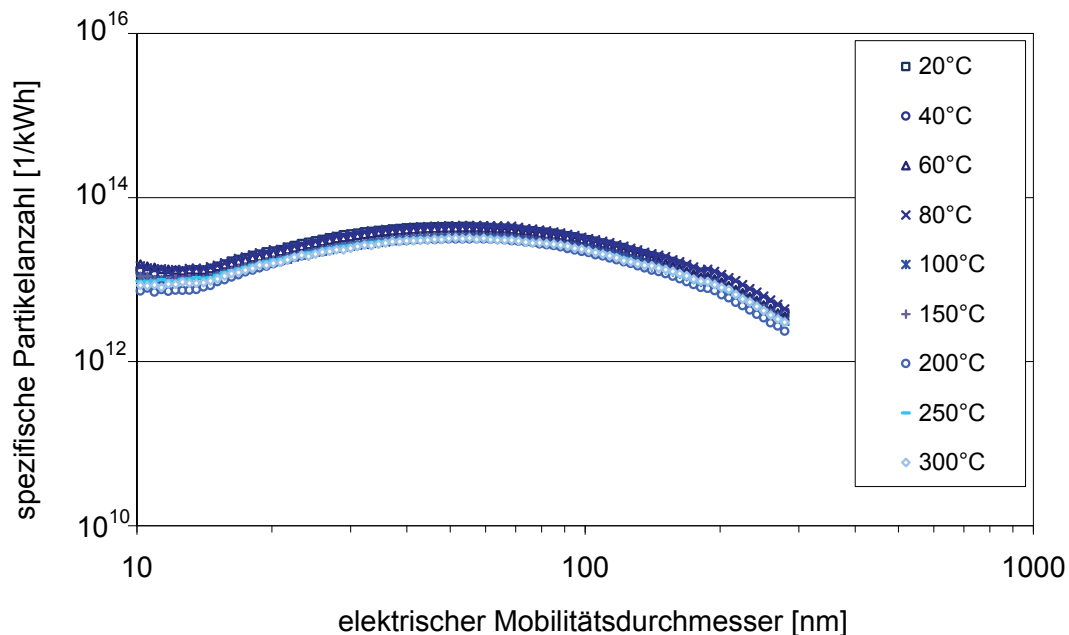


Abbildung 6-5: Partikelgrößenverteilung in Abhängigkeit von der Temperatur während der Verdünnung für DK_{ref} im BP 9.

Aus Abbildung 6-5 geht hervor, dass die Temperatur für DK_{ref} über den gesamten gemessenen Temperaturbereich von 20 bis 300°C keinen Einfluss auf die Partikelgrößenverteilung hat. Dies ist konform mit den Erwartungen für einen schwefelfreien Kraftstoff, da wie bereits ausgeführt wurde für diesen Kraftstoff keine Nukleationspartikel zu erwarten wären. Die hier erhaltenen Ergebnisse werden auch durch zahlreiche Studien gestützt, deren Autoren zu ähnlichen Ergebnissen gekommen sind (Abdul-Khalek, 1999b; Wei, 2001; Schneider et al., 2005; Ristovski et al., 2006).

Durch die heiße Verdünnung werden flüchtige Verbindungen in die Gasphase überführt. Die anschließend detektierten Partikel sind überwiegend auf feste Partikelbestandteile zurückzuführen. Dies wird auch durch die Studien von Montajir et al. (2006) gestützt, wonach es sich um die nach der heißen Verdünnung gemessenen Partikel größtenteils um Ruß, sowie metallischen Aschen und schweren Kohlenwasserstoffen handelt.

Zu vollkommen anderen Ergebnissen haben die Messungen mit dem ebenfalls schwefelfreien Kraftstoff RME geführt. Die Untersuchungen zum Einfluss der Temperatur während der Verdünnung auf die Partikelgrößenverteilung wurden für RME unter den exakt gleichen Bedingungen durchgeführt wie für DK_{ref} . Die Ergebnisse der Messungen sind für RME in Abbildung 6-6 dargestellt.

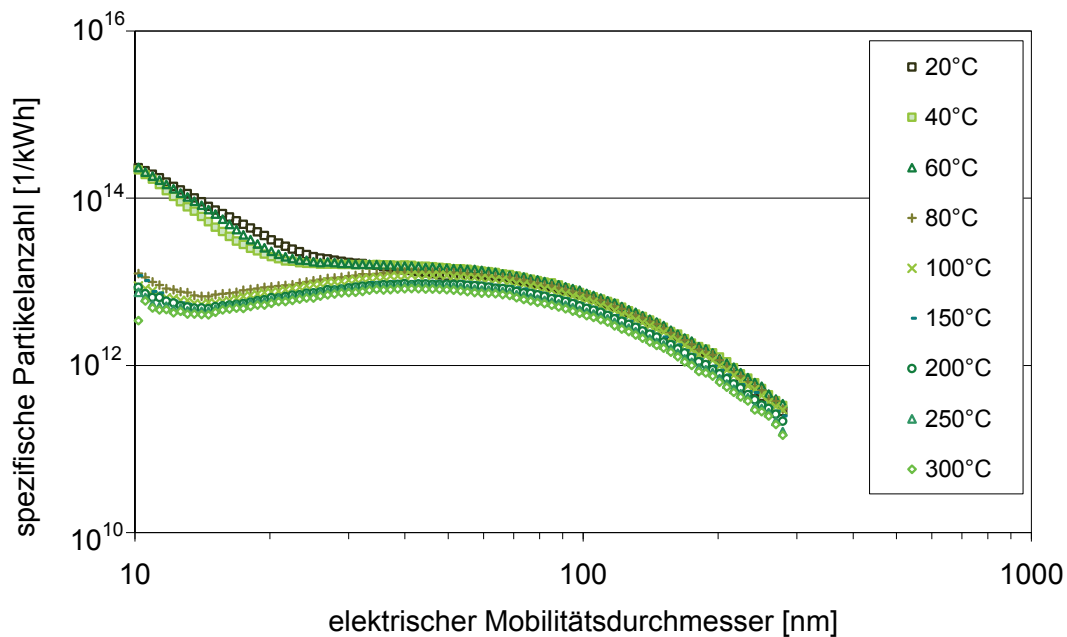


Abbildung 6-6: Partikelgrößenverteilung in Abhängigkeit von der Temperatur während der Verdünnung für RME im BP 9.

Im Temperaturbereich von 20 bis 60°C sind noch keine Veränderungen zu beobachten. Die Partikelgrößenverteilung wird dominiert von Partikeln im Bereich zwischen 10 und 30 nm. Bei einer Erhöhung der Temperatur auf 80°C ist eine starke Abnahme der Nukleationspartikel um den Faktor 10 in diesem Bereich zu beobachten. Im Temperaturbereich von 80 bis 250°C bleibt die Partikelgrößenverteilung nahezu unverändert.

Der Einfluss der Temperaturen auf den Größenbereich von 10 bis 20 nm, der im Gegensatz zu den Messungen mit DK_{ref} bereits bei 80°C große Auswirkungen hat, weist darauf hin, dass es sich bei diesen Partikeln größtenteils um flüchtige Substanzen handelt. Wie auch bei den DK_{ref} -Messungen kann davon ausgegangen werden, dass es sich bei den Partikeln, die nach der heißen Verdünnung bei Temperaturen größer 80°C gemessen wurden, um feste Partikel aus Ruß, metallischer Asche oder schweren Kohlenwasserstoffen handelt (Montajir et al, 2006).

Da RME wie auch der verwendete DK_{ref} als schwefelfrei anzusehen ist, können Nukleationsprozesse ausgeschlossen werden, die durch die Anwesenheit von Schwefelsäure initiiert werden. Die gängigen in der aktuellen Literatur zu findenden Theorien zur Bildung von Nukleationspartikeln versagen bei der Erklärung der Partikelgrößenverteilung wie sie für den Kraftstoff RME beobachtet wurden und müssen offensichtlich erweitert werden. Da die verwendete Messtechnik mit dem SMPS keinerlei Aussagen zur chemischen Natur der gemessenen Partikel im Größenbereich zwischen 10 und 30 nm zulässt, waren weite-

re detaillierte Untersuchungen notwendig, die Erkenntnisse zur chemischen Natur der emittierten Partikel liefern sollten. Dabei stand die Frage im Vordergrund, inwieweit die beobachteten Partikel im Größenbereich zwischen 10 und 30 nm auf flüchtige organische Verbindungen wie unverbrannten Kraftstoff oder Schmieröl zurückzuführen sind oder eventuell aus flüchtigen anorganischen Substanzen wie Phosphaten, Nitraten und Sulfaten bestehen. Im nachfolgenden Kapitel 6.2 wird auf die chemische Charakterisierung der emittierten Partikel näher eingegangen.

6.2 Analytische Verfahren zur Partikelcharakterisierung

Nachfolgend wird ausführlich auf die chemisch analytischen Verfahren eingegangen, die zur Charakterisierung der Partikelemissionen angewandt wurden. Zunächst werden die einzelnen Methoden zur Bestimmung der Partikelzusammensetzung beschrieben und im Anschluss daran wird auf einzelne Aspekte der verwendeten Verfahren näher eingegangen.

Die Ermittlung der Partikelzusammensetzung erfolgte sowohl am Gesamtpartikulat als auch, unter Zuhilfenahme eines Berner-Impaktors, in Abhängigkeit verschiedener Partikelgrößenfraktionen. Auf beide Probenahme-Verfahren wird gesondert in Kapitel 6.2.1 und 6.2.2 eingegangen. Für die Bestimmung der Zusammensetzung der emittierten Partikel wurden zunächst lösliche und unlösliche Partikelbestandteile mittels Extraktion voneinander abgetrennt. Die Extraktionsverfahren werden an einer späteren Stelle näher erläutert. Nach den einzelnen Extraktionen wurden somit die drei Partikelfractionen SOF, WSF und ISF erhalten. Die Fractionen SOF und WSF wurden nochmals detailliert analytisch hinsichtlich ihrer Zusammensetzung untersucht. Auf die Probenahmen und Analytik soll im Folgenden näher eingegangen werden.

6.2.1 Probenahme des Gesamtpartikulats

Die Probenahme des Gesamtpartikulats erfolgte analog zu der in Kapitel 5.4 beschriebenen Probenahme für Mutagenitätsuntersuchungen in Anlehnung an die VDI-Richtlinie 3872 (VDI, 1989).

Für die Beprobung wurden teflonbeschichtete Glasfaserfilter (T60A20, Fa. Pall, 70 mm) verwendet. Die unbelegten Filter wurden vor jeder Messung nach Konditionierung in der Klimakammer mit zweifacher Wiederholung gewogen.

Im ESC-Test wurde das Abgas über die Dauer von 26 Minuten durch die Kühler geleitet. Die Beprobung begann erst zwei Minuten nach dem Start des Motorlaufs, so dass sichergestellt werden konnte, dass die Beprobung für jeden Betriebspunkt mit der gleichen Zeit erfolgte. Alle Messungen erfolgten mit dreifacher Wiederholung.

Nach Ablauf der Messung wurden die belegten Filter erneut in der Klimakammer unter den bereits in Kapitel 5.1.1 aufgeführten Bedingungen für 24 Stunden konditioniert. Nach der Konditionierung wurde die Gesamtmasse des Partikulats gravimetrisch per Mikrogrammwaage von Sartorius Typ M5P (Messgenauigkeit $\pm 1 \mu\text{g}$) bestimmt und im Anschluss daran die belegten Filter bis zur weiteren Verwendung im Eisschrank bei -20°C gelagert.

6.2.2 Probenahme mit dem Berner-Impaktor

Wie bereits in Kapitel 5.1.1 dargestellt wurde, erfolgte die Probenahme mittels Berner-Impaktor aus dem unverdünnten Abgas. Analog zur Probenahme des Gesamtpartikulats wurde der Impaktor über die Dauer von 26 Minuten im ESC-Test beprobt. Alle Messungen mit dem Berner-Impaktor erfolgten ebenfalls mit dreifacher Wiederholung.

Die Probenahme mittels Berner-Impaktor wurde nach der bereits optimierten Methode von Stein angewandt (Stein, 2008). Um Kondensationen im Impaktor zu verhindern, wurde dieser vor jeder Messung bei einer Temperatur von 120°C im Trockenschrank beheizt.

Die Beprobung aus dem Rohabgas erfolgte über eine Mehrlochsonde. Nach dem Impaktor wurde eine Pumpe angebracht, die das Abgas durch den Impaktor mit einem Probenvolumenstrom von $25,6 \text{ L/Min}$ ansaugte.

Im Anschluss an die Beprobung wurden die einzelnen Impaktorscheiben in Petrischalen überführt und analog zu den belegten Filtern für 24 Stunden in der Klimakammer konditioniert. Im Anschluss an die Konditionierung erfolgte die gravimetrische Bestimmung der Partikelmassen für jede einzelne Impaktorscheibe. Anschließend wurden die belegten Impaktorscheiben bis zur Aufarbeitung im Eisschrank bei -20°C aufbewahrt.

6.2.3 Bestimmung der SOF

6.2.3.1 Auswahl einer geeigneten Extraktionsmethode

Für die Untersuchungen der beladenen Filter und Impaktorstufen kamen verschiedene Extraktionsverfahren in Frage, die ausführlich in der Literatur dokumentiert wurden (Levsen, 1988; Herbst, 2004; Schwarz, 2005).

Eine Extraktion in einer Soxhlet-Apparatur wäre grundsätzlich möglich gewesen, jedoch wäre der zeitliche Aufwand aufgrund des hohen Probenaufkommens zu hoch gewesen, da jede der pro Motorlauf anfallenden 13 Impaktorstufen gesondert untersucht wurde. Eine Ultraschall-Extraktion ist für die Untersuchungen an den Impaktorscheiben nicht möglich gewesen, da mit diesem Verfahren ein Ablösen von Partikeln verbunden gewesen wäre, wodurch es zu erheblichen Verlusten gekommen wäre.

Eine Alternative zur Soxhlet-Extraktion bietet der sogenannte Serienextraktor der Firma IKA. Die Apparaturen bestehen aus einem Basisgefäß, einem Dichtungssystem (Schraubkupplung mit Stützscheibe, PTFE-Filtermembran und Schutzring) und dem Extraktionsrohr, in das ein Stabkühler geschraubt ist. Die Apparaturen werden in Bohrungen eines Heiz-Kühl-Blocks gestellt. Im Extraktionsrohr befindet sich die Probe. Das Rohr ist über die Schraubkupplung mit dem Basisgefäß verbunden.

Dem Serienextraktor liegt das so genannte Fextra-Verfahren (Fa. IKA) zugrunde, bei dem während der Extraktion eine Wirbelschicht ausgebildet wird. Die einzelnen Phasen der Extraktion sind in Abbildung 6-7 dargestellt.

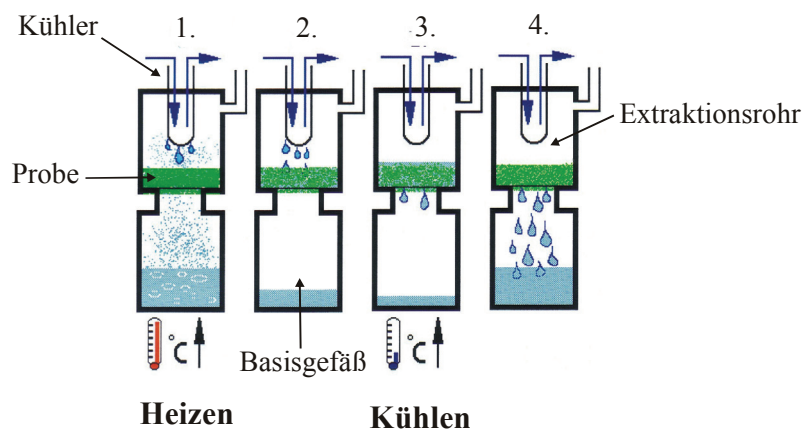


Abbildung 6-7: Phasen des Fextra-Verfahrens (IKA, 2004).

In der ersten Phase der Extraktion wird das Lösemittel aufgeheizt und strömt dampfförmig durch die Probe. Das Lösemittel kondensiert am Stabkühler und tropft in die Probe zurück.

Sobald der größte Teil des Lösemittels aus dem Basisgefäß verdampft ist und sich in der Probe angesammelt hat, wird die Heizung aus- und die Kühlung eingeschaltet. Durch die schnelle Kühlung des Heiz-Kühl-Blocks wird das Basisgefäß rasch abgekühlt, der Lösemitteldampfdruck bricht zusammen und ein Unterdruck bildet sich im Basisgefäß aus. Durch diesen Unterdruck wird das in der Probe befindliche Lösemittel durch den Membranfilter zurück ins Basisgefäß gesaugt (IKA, 2004).

Gegenüber der herkömmlichen Soxhlet-Methode erzeugt dieses Verfahren 50- bis 100-fach höhere Filtrationsdrücke und somit eine effizientere Extraktionswirkung. Daraus ergeben sich geringere Extraktionszeiten (1/10 bis 1/20 der Soxhlet-Zeit) als bei herkömmlichen Verfahren (Siegel, 1997; Pinhack, 2002). Da der Extraktor rechnergesteuert wird, ist es möglich, bis zu sechs Proben bei geringem Platzbedarf gleichzeitig zu extrahieren. Aufgrund des hohen Probenaufkommens, insbesondere durch die einzeln untersuchten Impaktorstufen, wurde das von Schaak (2007) entwickelte Verfahren für die Bestimmung des Anteils von unverbranntem Kraftstoff und Schmieröl an der SOF verwendet.

6.2.3.2 Wahl des internen Standards

Bei der Quantifizierung der Proben wurde das Verfahren des internen Standards angewandt. Bei dieser Methode werden eine oder mehrere Standardsubstanzen in definierter Konzentration einer Probe zugesetzt. In Vorversuchen werden die Retentionszeiten der Standards ermittelt und Kalibrierungen durchgeführt. Der Vorteil dieser Methode gegenüber dem Verfahren des externen Standards ist, dass bei der Messung einer Probe festgestellt werden kann, ob und in welchem Maße eine Diskriminierung von Substanzen stattfindet. Des Weiteren können Fehler bei der Probeninjektion, die zu Veränderungen in der Peakfläche des Standards führen, erkannt werden.

Für die Bestimmung der als Summenparameter gemessenen Kraftstoff- und Schmierölanteile wurden zwei interne Standards verwendet.

Eine Standardisierung konnte nur in den Retentionsbereichen vor dem Kraftstoffanteil und nach dem Ölanteil erfolgen. Für den vorderen Retentionsbereich des Kraftstoffanteils wurde als interner Standard Decan (C_{10}) zugesetzt. Da die alleinige Verwendung dieses kurzkettigen Standards eine Diskriminierung langkettiger Schmierölkomponenten zur Folge gehabt hätte, wurde mit Tetracontan (C_{40}) ein zweiter Standard für die Quantifizierung herangezogen, der im hinteren Retentionsbereich hinter dem Schmierölbereich liegt. Neben der Standardisierung dienten die beiden Standards auch als Siedepunktmarker. Für die Auswertung wurde der Retentionszeitbereich zwischen den beiden Standards festgelegt. In Abbildung 6-8 ist das Chromatogramm einer Lösung aus mineralischem Dieselmotorkraftstoff und Schmieröl mit den beiden internen Standards dargestellt.

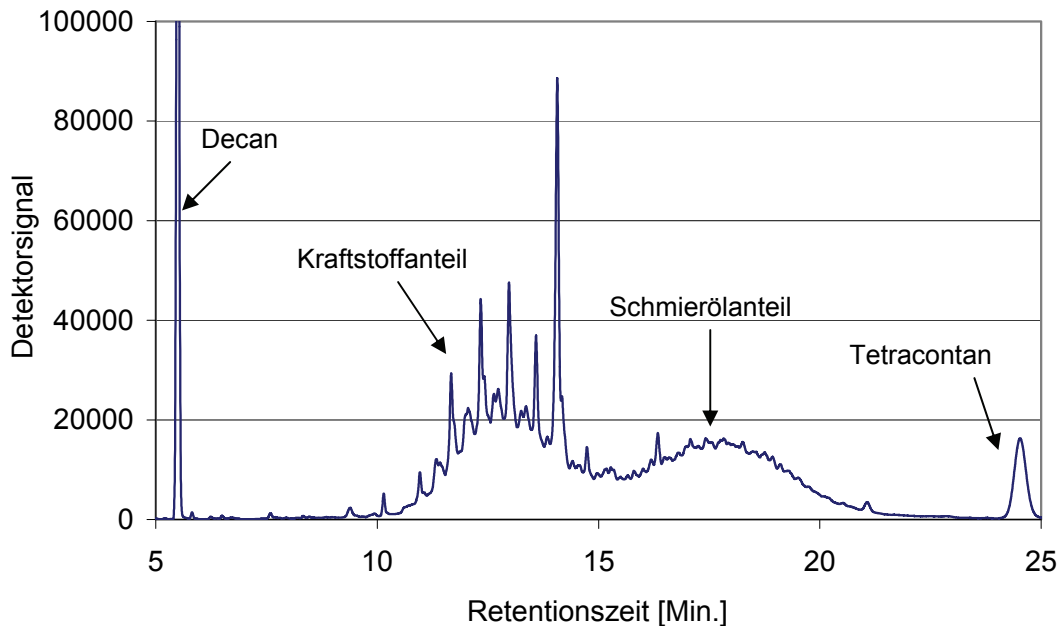


Abbildung 6-8: Lösung aus mineralischem Diesekraftstoff und Schmieröl mit Standards.

Wie in Abbildung 6-8 zu erkennen ist, liegt im Retentionszeitbereich von etwa 15 Minuten eine Verschmelzung des Kraftstoff- und Schmierölbereich vor, die eine Aussage bezüglich der prozentualen Verteilungen von Kraftstoff und Schmieröl erschwert. Durch ein von Schaak (2007) optimiertes Auswerteverfahren war es möglich dieses Problem zu lösen. Auf dieses Verfahren wird im nachfolgenden ausführlich eingegangen.

6.2.3.3 Auswerteverfahren nach Schaak (2007)

Dieses Verfahren beruht auf der Feststellung, dass sich das Schmieröl unzersetzt in der SOF befindet und keine Erhöhung der Kraftstoff-SOF durch gecrackte Schmierölmoleküle auftritt (Nachweis mit tritiummarkiertem Schmieröl, Cartellieri und Tritthart, 1985; Wang und Stout, 2006). Somit sollte das eingesetzte Schmieröl den gleichen Verlauf aufweisen wie der Schmierölanteil aus den SOF-Proben.

Aus Abbildung 6-8 geht hervor, dass die Form des Schmierölpeaks durch eine Gauß-Funktion angenähert werden kann. Für die quantitative Bestimmung von Kraftstoff- und Schmierölanteil an der SOF wurden zunächst die Flächen unter dem Schmierölbereich bestimmt, indem diese Bereiche mittels einer Gauß-Funktion beschrieben wurden.

Zunächst wurde dafür der Ölbereich für RME-SOF-Proben durch eine Gauß-Kurve angenähert, da der RME-Kraftstoffbereich nur aus einzelnen Peaks besteht, die gut vom Schmierölbereich zu unterscheiden sind (Abbildung 6-9).

Für die Näherung wurde eine nicht-modifizierte Gauß-Funktion gewählt, deren Amplitude a , Breite B sowie das Zentrum z empirisch ermittelt und für jede Probe angepasst worden sind (Gleichung 6-3).

$$y = a \cdot \exp \left[-\frac{1}{2} \cdot \left(\frac{z-t}{B} \right)^2 \right] \quad \text{Gl. 6-3}$$

mit

a	Amplitude
B	Breite
z	Zentrum der Funktion (x-Achsenabschnitt)
t	Zeit

Für die Breite wurde ein konstanter Wert von 2 empirisch ermittelt und für das Zentrum der Funktion wurde als Konstante der Wert 17 verwendet. Beide Parameter wurden in allen Ölteilen unverändert gehalten. Aufgrund von Schwankungen im Retentionszeitfenster der einzelnen Proben und zum Teil durch Schwankungen in den Emissionen mussten die Parameter a und B für jede Probe einzeln angepasst werden. Nach entsprechender Anpassung der Parameter wurden für den Schmierölbereich Gauß-Näherungen wie in Abbildung 6-9 erhalten.

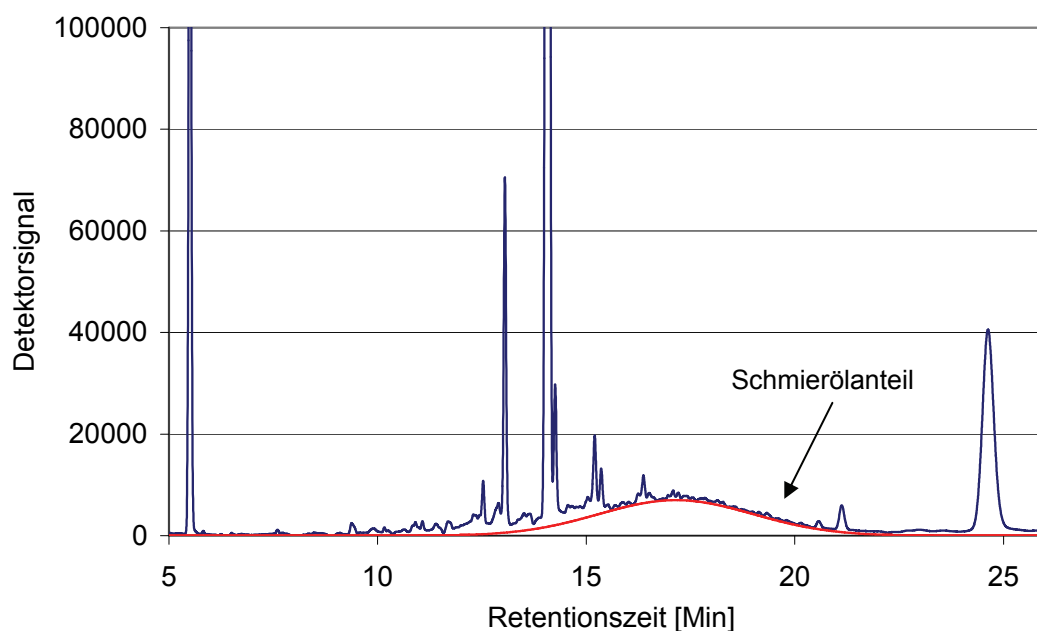


Abbildung 6-9: Näherung des Schmierölbereichs einer RME-SOF-Probe durch eine Gaußkurve.

Nach Anpassung des Schmierölanteils wurde der Kraftstoffanteil an der SOF durch Abziehen der angenährten Schmieröfläche vom basislinienkorrigierten Gesamtchromatogramm ermittelt. Für den Bereich zwischen dem Decan- und dem Tetracontanpeak ergab sich als Differenz die Fläche des Kraftstoffanteils.

Um aus den ermittelten Flächen auf die entsprechenden Massen umrechnen zu können, wurden Kalibrierlösungen aus unterschiedlichen Volumenanteilen an Kraftstoff und Schmieröl angesetzt. In Abbildung 6-10 sind beispielhaft die Chromatogramme der Kalibrierlösungen für DK_{ref} dargestellt.

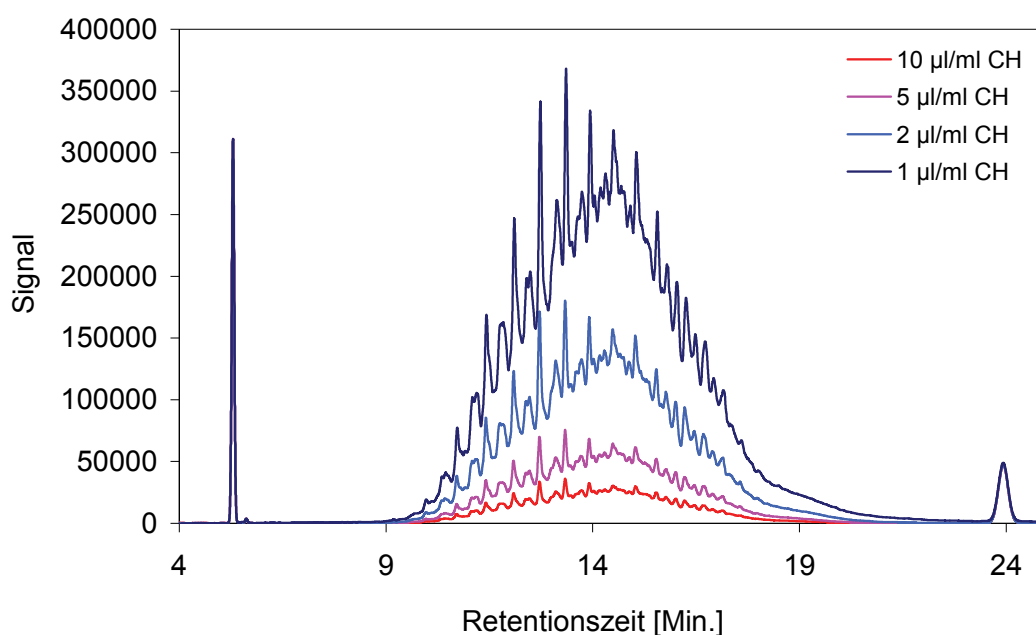


Abbildung 6-10: Chromatogramme der Kalibrierlösungen für DK_{ref} .

Die Chromatogramme und Kalibriergeraden der verwendeten Kraftstoffe und des Schmieröls sind im Anhang A.2-5 bis A.2-16 dargestellt.

Nach der Wahl einer geeigneten Extraktionsmethode und Standards wurde die SOF unter den im anschließenden Kapitel angegebenen Bedingungen gewonnen und untersucht.

6.2.3.4 Analytik der SOF

Für die Bestimmung der SOF wurden die mit Partikulat belegten Filter bzw. die einzelnen Impaktorstufen mit einem Serienextraktor der Firma IKA für sieben Stunden mit Cyclohexan extrahiert.

Dafür wurden die belegten Filter bzw. Impaktorscheiben vorsichtig gefaltet und in das Extraktionsrohr eingeführt. In das Basisgefäß wurden 40 mL Cyclohexan vorgelegt und als

interne Standards 250 µL Tetracontanlösung ($c = 1 \text{ mg/mL}$) sowie 50 µL Decanlösung ($c = 10 \text{ µg/mL}$) zudosiert. Das Extraktionsrohr wurde anschließend mit dem Basisgefäß verschraubt und der Stabkühler mit dem Extraktionsrohr verbunden. Die Apparatur wurde in den Heiz-Kühlblock gestellt und die Extraktion gestartet. Jede Probe wurde mit 16 Extraktionszyklen extrahiert, dies entspricht einer Extraktionsdauer von sieben Stunden. Es wurden 16 Extraktionszyklen gewählt, um sicherzustellen, dass alle organisch löslichen Bestandteile von den Partikeln abgelöst werden. Dies wurde durch Versuche von Schaak durch Variation der Extraktionsdauer erhärtet (Schaak, 2007).

Nach Ablauf der Extraktion wurden die extrahierten Filter bzw. Impaktorscheiben vorsichtig aus dem Extraktionsrohr entfernt und erneut in der Klimakammer für 24 Stunden konditioniert. Durch Auswiegen der extrahierten Filter bzw. Impaktorscheiben wurde im Anschluss der Konditionierung gravimetrisch die SOF bestimmt.

Bei der Aufarbeitung der erhaltenen Extrakte wurden diese zunächst durch einen Blaubandfilter filtriert (Typ 589³, Rundfilter aschefrei, Fa. Schleicher Schuell), um potentielle im Extrakt vorhandene Partikel abzutrennen. Der Extrakt wurde anschließend in einen 100 mL Spitzkolben überführt. Das Basisgefäß wurde mit 20 mL Cyclohexan gespült, um alle extrahierten organischen Partikelbestandteile zu erfassen. Der Extrakt wurde dann am Rotationsverdampfer unter vermindertem Druck (350 mbar) eingeeengt. Nach dem Einengen wurde der zu untersuchende Extrakt in einem Messkolben auf 2 mL eingestellt und in ein Vial für die GC-FID-Analyse überführt.

Neben der gravimetrischen Bestimmung der SOF wurden die Anteile an unverbranntem Kraftstoff und Schmieröl an der SOF mittels GC-FID qualitativ und quantitativ bestimmt. Die beiden Anteile wurden hierbei als Summenparameter erfasst, da die Vielzahl verzweigter und unverzweigter Kohlenwasserstoffe eine Einzelsubstanzanalytik erschwerte. Für die Analytik wurde eine spezielle GC-Säule verwendet, die für die Untersuchung von Kraftstoffen und Schmierölen entwickelt wurde. Die technischen Daten für die verwendete Kapillarsäule sind in Tabelle 6-2 angegeben.

Tabelle 6-2: Technische Daten der Kapillarsäule *MXT-2887*.

Hersteller	Restek
Stationäre Phase	Crossbond 100 % Dimethyl-polysiloxan
Polarität	stark unpolar
Säulenlänge	10 Meter
Innendurchmesser	0,53 mm
Filmdicke	2,65 µm
Temperaturbereich	-60°C bis 400°C

Alle Untersuchungen wurden unter folgenden chromatographischen Bedingungen durchgeführt (Tabelle 6-3), die für alle durchgeführten Untersuchungen maßgebend waren und die Bestimmung von Kraftstoff- und Schmierölanteil in akzeptabler Analysenzeit ermöglichen.

Tabelle 6-3: Parameter der GC-Analyse

Temperaturgradient	50°C (3 Minuten) – 15°C/min – 300°C (5 Minuten)
Splitverhältnis	splitless-Modus
Trärgasfluss (bei 50°C)	12,8 mL/min
Injektortemperatur	300 °C isotherm
Detektortemperatur	300 °C isotherm
Injektionsvolumen	1 µL

Um die verwendete Extraktionsmethode zur Bestimmung der SOF auf mögliche Fehler und Verluste zu überprüfen, wurden die Blindwerte und Wiederfindungsraten bestimmt.

6.2.3.5 Blindwert und Wiederfindungsraten

Zur Ermittlung dieser beiden Faktoren wurden unbelegte Filter und Impaktorscheiben unter den gleichen Bedingungen extrahiert wie die belegten.

Die Filter bzw. die Impaktorscheiben wurden in das Extraktionsrohr des Serienextraktors überführt. In das Basisgefäß wurden 40 mL Cyclohexan vorgelegt und anschließend die beiden Standards zudosiert. Die Filter bzw. die Impaktorscheiben wurden über die Dauer

von sieben Stunden extrahiert und anschließend nach dem in Kapitel 6.2.3.4 beschriebenen Verfahren aufgearbeitet. Die nach der Aufarbeitung erhaltenen Extrakte wurden anschließend in der GC-FID untersucht. In Abbildung 6-11 sind beispielhaft die Chromatogramme eines extrahierten Filters und einer Impaktorscheibe dargestellt.

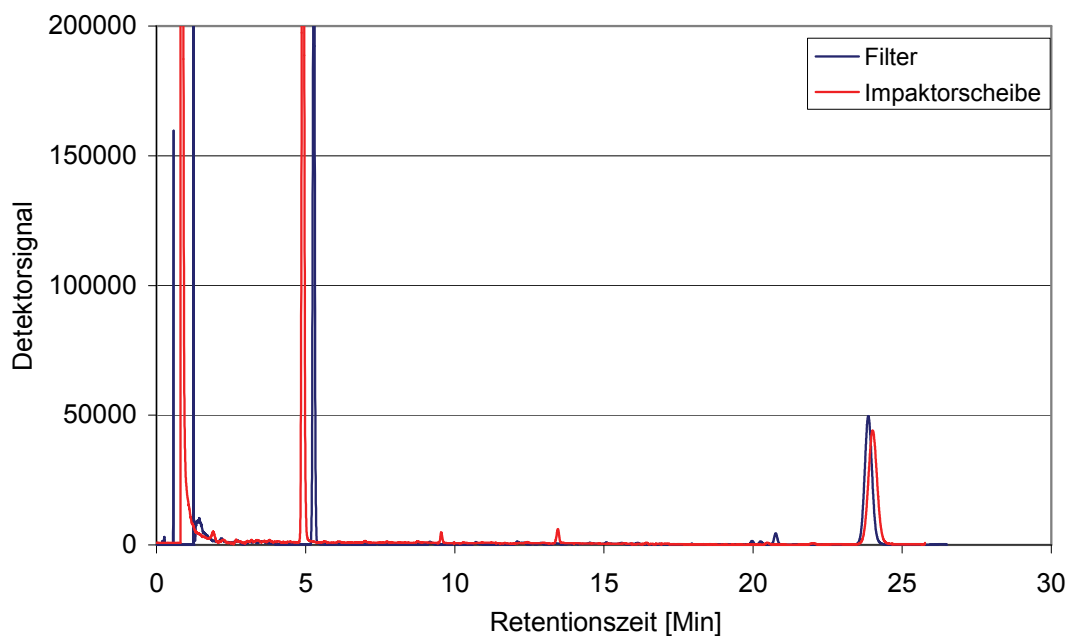


Abbildung 6-11: Beispielchromatogramm eines Blindfilters (blau) und einer Impaktorscheibe (rot).

In den Chromatogrammen des Blindfilters und den Impaktorscheibe sind keine auffälligen Peaks im Integrationsbereich zu beobachten gewesen. Für die unbelegten Filter konnte nach der Extraktion eine leichte Massenabnahme von 0,066 mg festgestellt werden, die jedoch im Vergleich zu den untersuchten Partikelmassen vernachlässigbar gering ist. Für den Standard Decan wurden Wiederfindungsraten zwischen 66 und 81% erhalten (Abbildung 6-12).

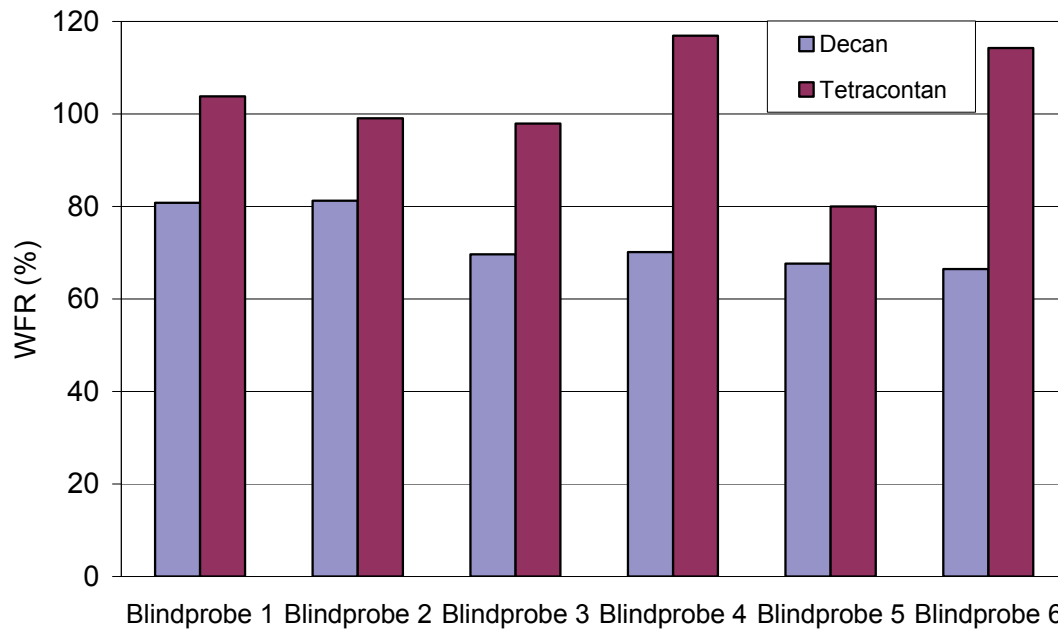


Abbildung 6-12: Wiederfindungsraten für die Standards Decan und Tetracontan (Schaak, 2007).

Grund für diese geringen Wiederfindungsraten ist die Verflüchtigung von Decan während der Extraktion. Höhere Wiederfindungsraten wurden hingegen für Tetracontan erhalten. Für diesen längkettigen Standard lagen die Wiederfindungsraten zwischen 87 und 119%. Zusätzlich zur Ermittlung der Wiederfindungsraten wurde die Reproduzierbarkeit der GC-FID-Messungen untersucht. Hierzu wurde der Extrakt einer Blindprobe mit vierfacher Wiederholung injiziert. Hierbei ergab sich für Decan, mit einer relativen Standardabweichung von $\pm 0,3\%$, eine sehr gute Reproduzierbarkeit. Für Tetracontan hingegen wurde eine Standardabweichung von $\pm 13\%$ erhalten (Abbildung 6-13).

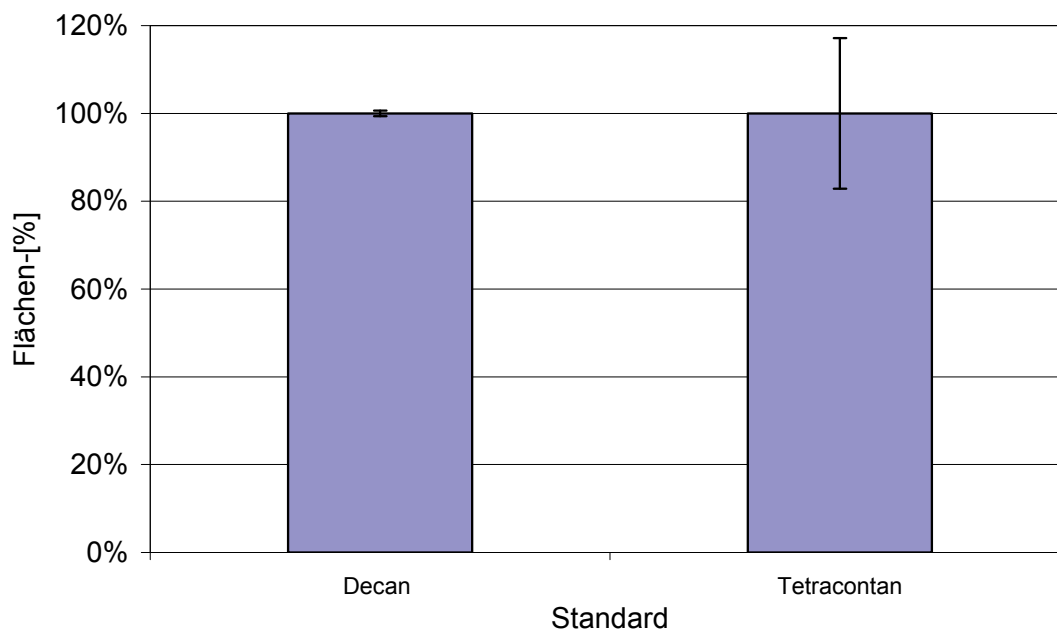


Abbildung 6-13: Reproduzierbarkeit der GC-FID-Messungen für die Standards Decan und Tetracontan (Schaak, 2007).

Während der fünf Messungen wurde für Tetracontan eine Erhöhung der Wiederfindungsrate von anfänglich 87% auf 119% festgestellt. Diese Erhöhung ist mit dem Verbleiben von langkettigen Substanzen (um C_{40}) auf der Säule zu erklären. Diese Substanzen täuschen in nachfolgenden Läufen höhere Konzentrationen vor (Schaak, 2007). Durch die anschließende Injektion von reinem Cyclohexan wurde eine leichte Abnahme in der Wiederfindungsrate erzielt (115%). Um eine Anreicherungen von längerkettigen Substanzen zu verhindern, wurde nach jedem zweiten Lauf die Säule zweimal mit reinem Cyclohexan gespült.

6.2.4 Bestimmung der WSF

Für die Bestimmung der wasserlöslichen Fraktion wurde ein Verfahren von Schwarz angewandt (2005).

Die Ermittlung der wasserlöslichen Partikelfraktion erfolgt nach Wägung des beladenen und konditionierten Filters bzw. der Impaktorscheibe. Bei diesem Verfahren erfolgt die Extraktion in einem Büchnertrichter unter Zuhilfenahme einer Vakuumpumpe. Als Lösemittel wurde ein Isopropanol/Wasser-Gemisch im Verhältnis von 1:10 verwendet. Für die Extraktion wurde die zu untersuchende Probe in den Büchnertrichter vorgelegt und mit 30 mL des Isopropanol/Wasser-Gemischs langsam extrahiert. Das Lösemittelgemisch

trennt die wasserlöslichen Bestandteile von der Partikeloberfläche ab. Im Anschluss an die Extraktion wurde der Filter bzw. die Impaktorscheibe für eine Stunde bei 110°C im Trockenschrank getrocknet und anschließend für 24 Stunden in der Klimakammer unter den in Kapitel 5.1.1 aufgeführten Bedingungen konditioniert. Der Gewichtsverlust nach der Extraktion entsprach dem wasserlöslichen Anteil.

Der erhaltene wässrige Extrakt wurde anschließend mittels Ionenchromatographie (IC) auf seine Zusammensetzung hin untersucht. Der Extrakt wurde sowohl qualitativ als auch quantitativ auf die Gehalte an den Anionen Sulfat (SO_4^{2-}), Phosphat (PO_4^{3-}), Nitrat (NO_3^-) und Chlorid (Cl^-) untersucht. Die IC-Analysen wurden in Kooperation mit Dr. Wichmann an der Technischen Universität Braunschweig durchgeführt.

Die Untersuchungen erfolgten an einem Ionenchromatographen der Firma Metrohm (Metrohm 860). Die Trennung der Anionen wurde an einer Metrosop RPX 100-Säule (Länge: 75 mm, Innendurchmesser: 4,6 mm, Filmdicke: 6 μm) durchgeführt. Als mobile Phase wurde eine Lösung aus 2 mM NaHCO_3 /1,3 mM Na_2CO_3 verwendet. Die entsprechenden Kalibriergeraden sind in Anhang A.2-1 bis A.2-4 dargestellt.

Aufgrund der geringen Probenmengen in den verschiedenen Impaktorstufen war es jedoch nicht möglich, die Anteile einzelner Anionen an der WSF in Abhängigkeit verschiedener Größenfraktionen zu untersuchen. Für die Messungen mit dem Berner-Impaktor wurde daher lediglich die Gesamtmenge der WSF an den Partikeln in den einzelnen Partikelgrößenfraktionen bestimmt.

7 Ergebnisse und Diskussion

Alle Messungen wurden – mit Ausnahme der Untersuchungen der Partikelzusammensetzung – mit zweifacher Wiederholung durchgeführt, und aus den Einzelresultaten wurde jeweils der Mittelwert gebildet. Die an den beiden Motoren erhaltenen Ergebnisse werden nachfolgend separat betrachtet.

7.1 Mercedes-Benz Motor

Die Bezeichnung DOC in den Diagrammen bezieht sich auf den verwendeten Oxidationskatalysator. Im Folgenden werden zunächst die Ergebnisse der gesetzlich limitierten Abgaskomponenten der durchgeführten Untersuchungen dargestellt und diskutiert. Anschließend werden die Ergebnisse der nicht-limitierten Abgaskomponenten vorgestellt.

7.1.1 Kohlenwasserstoffe (HC)

Durch den Einsatz des Oxidationskatalysators wurden Reduktionen von bis zu 90% in der Emission der Gesamtkohlenwasserstoffe erzielt. In Abbildung 7-1 sind die Ergebnisse der spezifischen Kohlenwasserstoffemissionen für die fünf verwendeten Kraftstoffe für die Messungen ohne und mit Oxidationskatalysator (schraffiert) dargestellt.

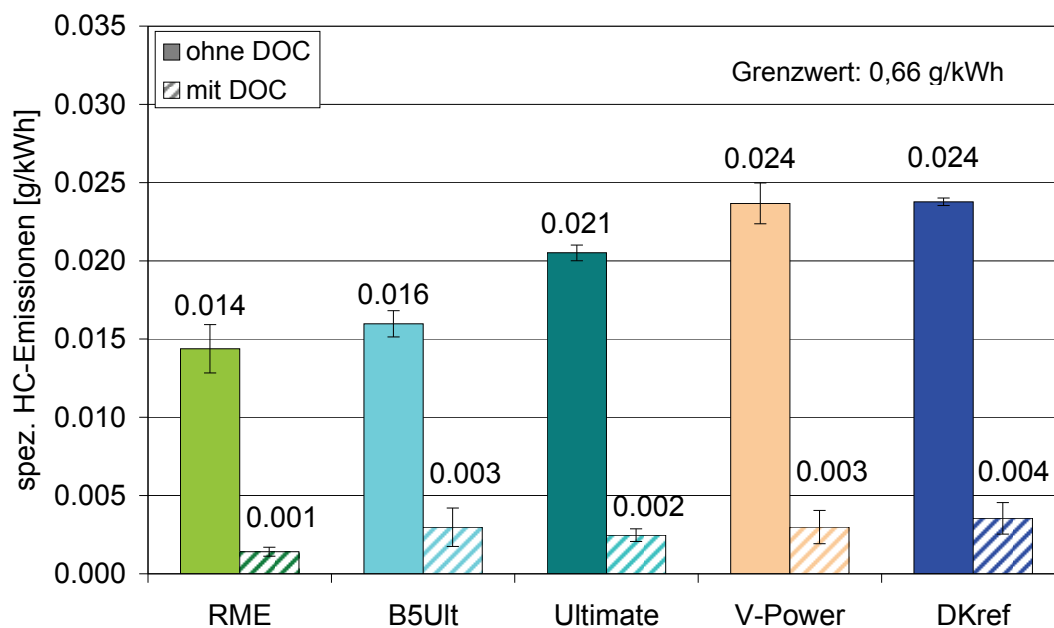


Abbildung 7-1: Vergleich der spezifischen Kohlenwasserstoffemission im ESC-Test ohne und mit Oxidationskatalysator.

Mit allen fünf verwendeten Kraftstoffen konnte der Euro III-Grenzwert von 0,66 g/kWh eingehalten werden. Die niedrigsten Emissionen resultierten sowohl mit als auch ohne Oxidationskatalysator beim Betrieb mit RME. Ohne Oxidationskatalysator wiesen die beiden Kraftstoffe V-Power und DK_{ref} ähnliche Emissionen auf, für B5Ult und Ultimate hingegen konnten leicht niedrigere Werte gemessen werden. Für den Kraftstoffblend B5Ult wurden dabei im Vergleich zum Kraftstoff Ultimate leicht geringere Emissionen beobachtet.

Nach dem Oxidationskatalysator wies DK_{ref} im Vergleich zu den anderen Kraftstoffen die höchsten Werte auf. Für die Kraftstoffe Ultimate und V-Power wurden untereinander ähnlich hohe Emissionen gemessen.

Es konnte gezeigt werden, dass durch den reinen Kraftstoff RME bereits ohne Oxidationskatalysator Minderungen in den HC-Emissionen im Vergleich zu den anderen Kraftstoffen erzielt werden können. Die Beimischung von fünf Massenprozent RME zu Ultimate

hatte einen Rückgang in den Emissionen der Gesamtkohlenwasserstoffe von 22% ergeben. Der Einsatz des Oxidationskatalysators führte zu einer weiteren effizienten Reduzierung sowohl für RME als auch für die vier anderen Kraftstoffe.

Das hier beobachtete Emissionsverhalten wurde auch von anderen Arbeitsgruppen gefunden (Hofmann et al., 2007; Larsson und Denbratt, 2007; Myo, 2008). Wie bereits in Kapitel 3.2.1.1 ausgeführt wurde, wird die Bildung von Schadstoffen maßgeblich durch die Vorgänge während der Verbrennung beeinflusst. Aufgrund der höheren Dichte und kinematischen Viskosität von RME ist ein vorgezogener Einspritzbeginn denkbar, der zu einer Verlängerung der Vorverbrennungsphase und dadurch bedingt einer Anhebung der Temperatur und der Drücke im Brennraum führt (Tat und Van Gerpen, 2000). Beide Faktoren haben eine Absenkung der HC-Emissionen zur Folge (Mollenhauer und Tschöke, 2007; Hoepke et al., 2008).

Ein weiterer wichtiger Parameter, der die Vorgänge während der Verbrennung und somit auch die Emissionen beeinflusst, ist das Kohlenstoff- zu Wasserstoff-Verhältnis (C/H-Verhältnis) im Kraftstoff. Je geringer das C/H-Verhältnis eines Kraftstoffs ist, desto niedriger sind die aus der Verbrennung resultierenden HC-, CO- und Partikelemissionen (Pabst et al., 2007). Für RME liegt das C/H-Verhältnis allgemein bei 78/12, hinzu kommen noch 10 Gew.% Sauerstoff. Aufgrund der 10 Gew.% Sauerstoff resultiert für RME ein, bezogen auf den Kraftstoff, niedriger Kohlenstoffanteil. Bei mineralischem Dieselmotorkraftstoff liegt ein im Vergleich zu RME höherer Kohlenstoffanteil im Kraftstoff vor (87/13) (Myo, 2008).

Bezüglich der Gesamtkohlenwasserstoffe war neben der Dichte sowie kinematischen Viskosität und dem C/H-Verhältnis im Kraftstoff zudem eine Korrelation zu den unterschiedlichen Cetanzahlen der eingesetzten Kraftstoffe und den gemessenen Emissionen zu erkennen gewesen. Mit zunehmender Cetanzahl ist eine Verkürzung des Zündverzugs verbunden, dadurch wird eine bessere Vermischung des Kraftstoff-Luft-Gemisches und somit eine vollständigere Verbrennung erzielt, die zu niedrigeren HC-Emissionen führt (Kidoguchi et al., 2000; Wachter, 2007).

Die höchsten Cetanzahlen wies der Kraftstoff B5Ult auf im Vergleich zu DK_{ref} mit der niedrigsten Cetanzahl.

Cetanzahlen: DK_{ref} (53,2) < RME (54,5) < V-Power (56,7) < Ultimate (58,1) < B5Ult (58,5)

HC-Emissionen: RME < B5Ult < Ultimate < V-Power < DK_{ref}

In den HC-Emissionen wurden die niedrigsten Werte für RME gemessen, die höchsten für DK_{ref}. Dabei kann das Emissionsverhalten des RME mit einem vorgezogenen Einspritz-

beginn aufgrund der höheren Dichte und kinematischen Viskosität sowie mit dem geringeren C/H-Verhältnis erklärt werden, obwohl dieser Kraftstoff eine niedrigere Cetanzahl aufwies im Vergleich zu den Kraftstoffen B5Ult, Ultimate und V-Power.

7.1.2 Kohlenmonoxid (CO)

Mit allen verwendeten Kraftstoffen konnte der Euro III-Grenzwert von 2,1 g/kWh sowohl mit als auch ohne Oxidationskatalysator eingehalten werden. Die Ergebnisse der CO-Messungen sind in Abbildung 7-2 dargestellt.

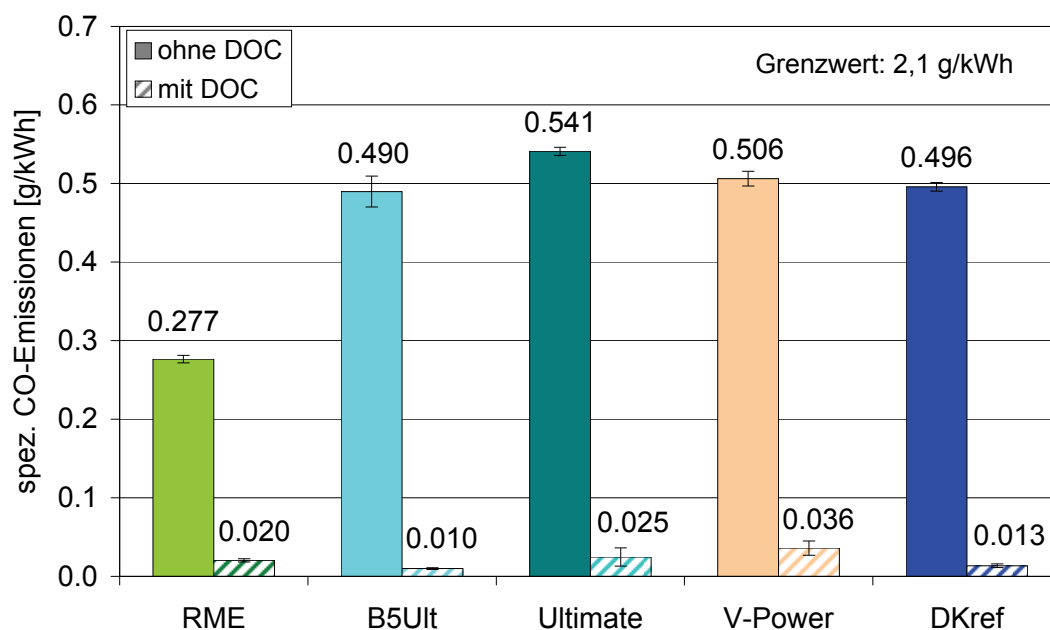


Abbildung 7-2: Vergleich der spezifischen Kohlenmonoxidemission im ESC-Test ohne und mit Oxidationskatalysator.

RME wies ohne Oxidationskatalysator im Vergleich zu den restlichen vier Kraftstoffen die geringsten Emissionen auf. Die Kraftstoffe B5Ult, V-Power und DK_{ref} zeigten untereinander ein ähnliches Emissionsverhalten. Die höchsten Emissionen wurden für Ultimate nachgewiesen. Wie bereits bei den Messungen der Gesamtkohlenwasserstoffemissionen wurden auch hier durch die Beimischung von fünf Massenprozent RME zu Ultimate Minderungen in den Emissionen erzielt. Für den Kraftstoffblend resultierten im Vergleich zu dem reinen Kraftstoff Ultimate 9,5% niedrigere Emissionen. Durch den Einsatz des Oxidationskatalysators war es möglich, die ohnehin geringen CO-Emissionen nochmals um bis zu 98% zu reduzieren.

Die geringeren CO-Emissionen beim Betrieb mit RME im Vergleich zu den mineralischen Dieselmotorkraftstoffen sind, wie bereits bei den HC-Emissionen ausgeführt wurde, auf einen vorgezogenen Einspritzbeginn zurückzuführen, der durch die hohe Dichte und kinematischen Viskosität von RME bedingt wird. Infolge der früheren Injektion verbundenen mit einer verlängerten Vorverbrennungsphase steigen die Temperatur und Drücke im Brennraum an, wodurch eine Verringerung der CO-Emissionen resultiert (Tat und Van Gerpen, 2000; Mollenhauer und Tschöke, 2007; Hoepke et al., 2008). Des Weiteren macht sich auch hier wie bereits bei den Messungen der Kohlenwasserstoffe das niedrigere C/H-Verhältnis im Kraftstoff für RME bemerkbar. Durch die Verringerung des Kohlenstoffanteils im Kraftstoff steht weniger Kohlenstoff für die Umsetzung mit Sauerstoff zu CO zur Verfügung, wodurch signifikant niedrigere Emissionen resultieren (Pabst et al., 2007).

7.1.3 Stickoxide (NO_x)

Die Ergebnisse der Messungen ohne und mit Oxidationskatalysator sind in Abbildung 7-3 dargestellt.

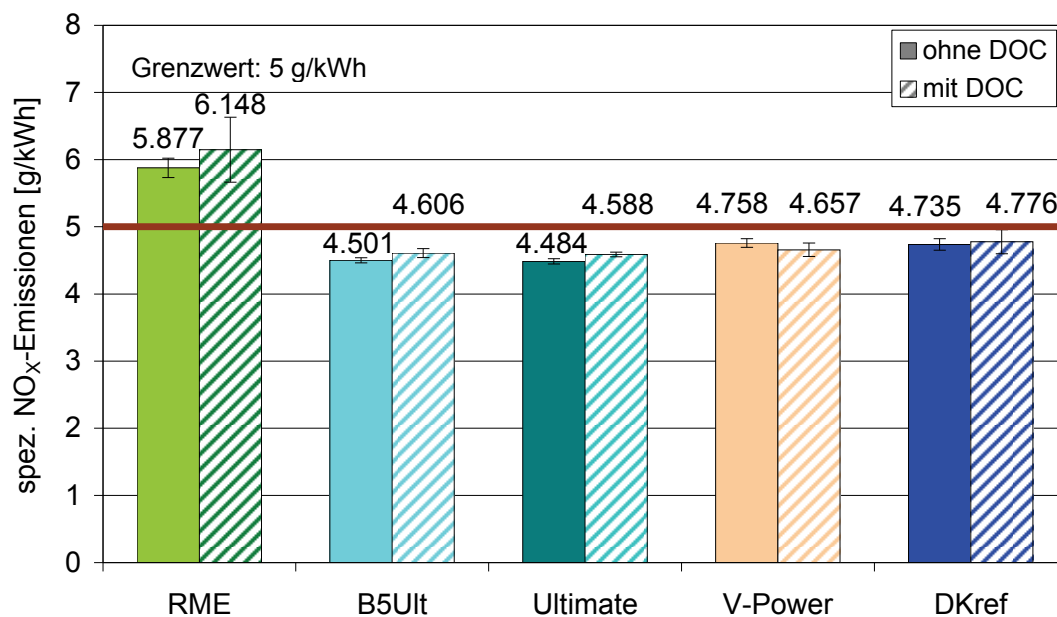


Abbildung 7-3: Vergleich der spezifischen Stickoxidemission im ESC-Test ohne und mit Oxidationskatalysator.

Im direkten Vergleich der fünf verwendeten Kraftstoffe, sowohl ohne als auch mit Oxidationskatalysator, zeigten sich Nachteile für RME bezüglich der Stickoxidemissionen.

Im Vergleich zu den HC- und CO-Emissionen wies RME in Bezug auf die restlichen vier Kraftstoffe die höchsten NO_x -Emissionen auf. Der Euro III-Grenzwert von 5 g/kWh wurde von RME sowohl ohne als auch mit Oxidationskatalysator überschritten. Die übrigen Kraftstoffe zeigten untereinander ein ähnliches Emissionsverhalten und lagen unter dem Euro III-Grenzwert.

Der Einsatz des Oxidationskatalysators führte zu einem leichten Anstieg der Emissionen für RME um 4%. Für die anderen Kraftstoffe waren ebenfalls Anstiege von 1% für DK_{ref} und 2% für B5Ult und Ultimate zu verzeichnen. Die Messungen haben ergeben, dass für den untersuchten Motor der Einsatz von RME als Reinkraftstoff im Hinblick auf die NO_x -Emissionen nicht zu empfehlen ist, da die Einhaltung der entsprechenden Grenzwerte nicht gewährleistet wird. Dies gilt unabhängig davon, ob ein Oxidationskatalysator eingesetzt wird oder auch nicht. Eine Zumischung von RME zu anderen Kraftstoffen stellt allerdings kein Problem dar; eine Überschreitung des Euro III-Grenzwertes wurde für das Kraftstoffgemisch B5Ult nicht beobachtet. Sowohl mit Ultimate als auch mit B5Ult wurde der Grenzwert eingehalten. Sowohl ohne als auch mit Oxidationskatalysator wurde für beide Kraftstoffe ein vergleichbares Emissionsverhalten beobachtet.

Der Grund für die Zunahme der NO_x -Emissionen beim Betrieb mit RME ist zum einen der gebundene Sauerstoff. Es werden weitere exotherme Oxidationsreaktionen ausgelöst, die zu einer Erhöhung der Temperatur im Brennraum führen (Rakopoulos et al., 2004; Trapel und Roth, 2004; Zannis et al., 2004). Zum anderen besitzt RME eine höhere kinematische Viskosität und Dichte gegenüber den fossilen Dieselmotorkraftstoffen. Diese Faktoren haben einen unmittelbaren Einfluss auf das Injektions- und Brennverhalten (Tat und Van Gerpen, 2000). Die Kraftstoffmenge die injiziert wird, die Injektionszeit und das Spraymuster im Brennraum werden dadurch direkt beeinflusst. Biodiesel hat einen um 12% geringeren Heizwert im Vergleich zu fossilem Dieselmotorkraftstoff. Dies führt zu einem Leistungsverlust, der durch Injektion größerer Mengen Kraftstoff wieder kompensiert werden muss. Wenn größere Mengen Kraftstoff injiziert werden müssen, beginnen einige Injektionssysteme früher einzuspritzen und halten die Injektionsnadel länger offen, verändern also den Injektionszeitpunkt und den Start der Verbrennung. Diese Faktoren führen zu einer früheren Verbrennung, welche zu höheren Temperaturen und Drücken im Brennraum führt und damit verbunden auch höheren NO_x -Werten (Tat und Van Gerpen, 2000; Myo, 2008).

7.1.4 Partikelmasse (PM)

Die Ergebnisse der Partikelmassen für die verwendeten Kraftstoffe bei den Messungen ohne und mit Oxidationskatalysator sind in Abbildung 7-4 dargestellt.

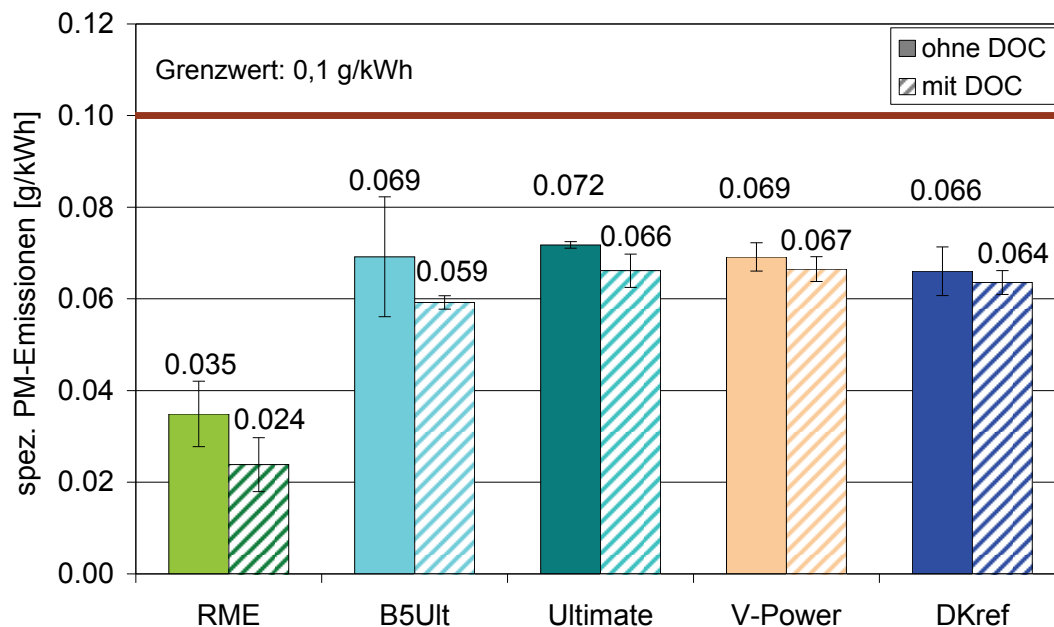


Abbildung 7-4: Vergleich der spezifischen Partikelmasseemission im ESC-Test ohne und mit Oxidationskatalysator.

Für alle fünf Kraftstoffe wurde der Euro III-Grenzwert von 0,1 g/kWh eingehalten. Wie bereits bei den HC-Emissionen wurden die niedrigsten Emissionen für den biogenen Kraftstoff RME erhalten. Die vier Kraftstoffe B5Ult, Ultimate, V-Power und DK_{ref} wiesen untereinander ein ähnliches Emissionsverhalten auf. Durch den Einsatz von RME war es bereits ohne Nachbehandlungssystem möglich, gegenüber den restlichen untersuchten Kraftstoffen Reduktionen in den Partikelemissionen zu erzielen. Die Beimischung von fünf Massenprozent RME zu Ultimate hatte keine signifikanten Auswirkungen auf das Emissionsverhalten. Für alle untersuchten Kraftstoffe konnte ein leichter Rückgang in der Partikelemission bei Verwendung des Oxidationskatalysators nachgewiesen werden.

Die Minderungen in den Partikelemissionen können erneut auf den beim Betrieb mit RME vorgezogenen Einspritzbeginn aufgrund der höheren Dichte und kinematischen Viskosität zurückgeführt werden. Der frühere Einspritzbeginn führt zu einer Verlängerung der Vorverbrennungsphase und dadurch bedingt einer Anhebung der Temperatur und Drücke im Brennraum. Beide Faktoren bewirken eine Verringerung der Partikelemissionen (Mollen-

hauer und Tschöke, 2007; Hoepke et al., 2008). Des Weiteren kommt analog zu den HC- und CO-Emissionen das geringere C/H-Verhältnis im RME zum Tragen.

Die Abnahme der Partikelemissionen beim Betrieb mit RME im Vergleich zu den fossilen Kraftstoffen kann somit zum einen auf eine längere Vorverbrennungsphase infolge einer vorgezogenen Verbrennung und zum anderen auf den verringerten Kohlenstoffanteil zurückgeführt werden. Durch das niedrigere C/H-Verhältnis im RME werden die anfänglichen Rußbildungsprozesse, wie sie in Kapitel 3.2.1.2 beschrieben wurden, vermindert. Da im Vergleich zu den mineralischen Dieselmotorkraftstoffen weniger Kohlenstoff zur Verfügung steht, werden diese Vorgänge von vornherein unterdrückt.

Insgesamt wurden, mit Ausnahme von NO_x , zum Teil erhebliche Minderungen in den Emissionen der limitierten Abgaskomponenten durch den Einsatz des Kraftstoffs RME erzielt. Es konnte gezeigt werden, dass die HC-, CO- und Partikelmasseemissionen mit der Dichte und kinematischen Viskosität, die einen Einfluss auf den Einspritzzeitpunkt haben, und dem C/H-Verhältnis im Kraftstoff korrelieren. Eine frühe Einspritzung des Kraftstoffs in den Brennraum führt zu einer Verlängerung der Vorverbrennungsphase und dadurch bedingt einer Anhebung der Temperatur und Drücke im Brennraum. Infolge dessen werden zum einen signifikant niedrigere HC-, CO- und Partikelemissionen erzielt, zum anderen wird durch die Erhöhung der Verbrennungstemperatur die NO_x -Bildung gesteigert (Hoepke et al., 2008). Dies erklärt die beobachteten Emissionstrends beim Betrieb mit RME.

Des Weiteren war eine Korrelation zwischen der Cetanzahl und den Schadstoffemissionen festzustellen. Generell wurde mit zunehmender Cetanzahl eine Erniedrigung der limitierten Emissionen festgestellt.

7.1.5 Partikelgrößenverteilung

7.1.5.1 Ergebnisse mit dem ELPI

Aus Gründen der Übersichtlichkeit soll an dieser Stelle auf eine Gesamtdarstellung aller Messergebnisse verzichtet werden. Stattdessen werden die Ergebnisse für die fünf untersuchten Kraftstoffe jeweils für die Messungen ohne und mit Oxidationskatalysator getrennt dargestellt. In Abbildung 7-5 sind zunächst die Ergebnisse für die Untersuchungen ohne Oxidationskatalysator dargestellt.

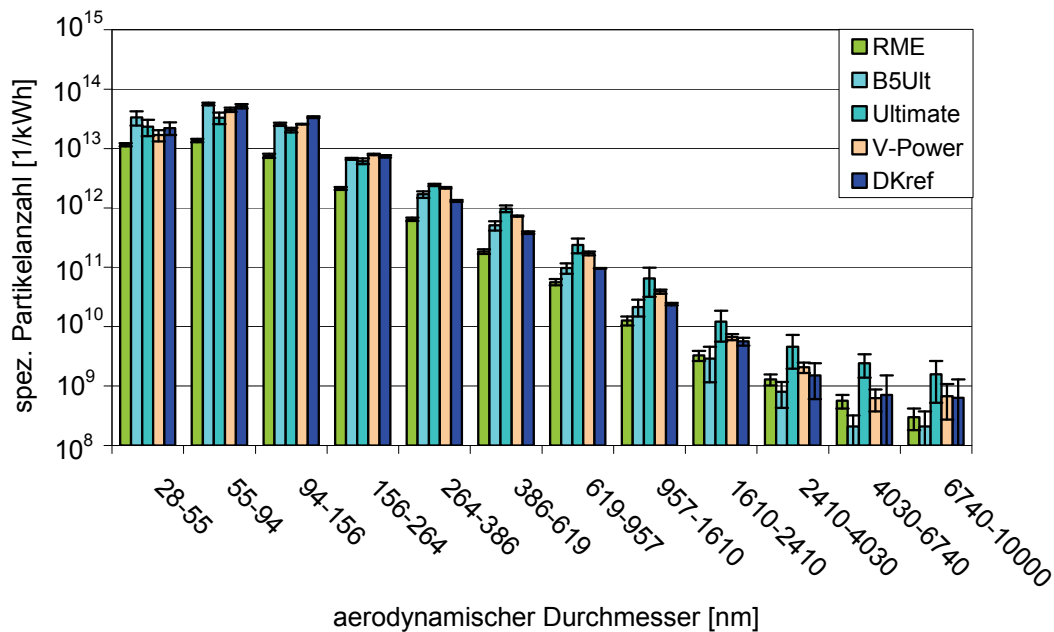


Abbildung: 7-5: Spezifische Partikelanzahlverteilung für die Messungen ohne Oxidationskatalysator im ESC-Test, ELPI.

RME wies im Vergleich zu den anderen Kraftstoffen die niedrigsten Emissionen auf. Die übrigen vier Kraftstoffe zeigten über den gesamten Messbereich untereinander ein ähnliches Emissionsverhalten. Bis zu einem Größenbereich von 156 bis 264 nm sind – mit Ausnahme des Größenbereichs von 28 bis 55 nm, in dem B5Ult leicht erhöhte Emissionen aufwies – waren kaum Unterschiede zwischen den Kraftstoffen V-Power, B5Ult, Ultimate und DK_{ref} zu beobachten. Zu größeren Partikeln hin lagen die Emissionen des Kraftstoffs B5Ult niedriger im Vergleich zu den Kraftstoffen Ultimate, V-Power und DK_{ref}.

Minderungen bezüglich der Partikelemissionen werden derzeit lediglich durch den Kraftstoff RME erreicht. Die Beimischung von fünf Massenprozent RME zu Ultimate hatte für Partikel größer 100 nm Reduktionen in der Partikelemission zur Folge. Unterschiede zwischen B5Ult und Ultimate waren für Partikel größer 1 µm zu beobachten. Aufgrund der hohen Standardabweichungen sind Aussagen zu signifikanten Unterschieden zwischen B5Ult und Ultimate nicht möglich. Da allerdings die Messungen der Partikelmasse keinen Einfluss der Beimischung von RME ergeben haben und insbesondere größere Partikel einen Einfluss auf die Partikelmasse haben, ist davon auszugehen, dass auch für die Partikelanzahlmessungen keine signifikanten Unterschiede zwischen B5Ult und Ultimate vorliegen.

Nach dem Oxidationskatalysator konnte für die fünf untersuchten Kraftstoffe ein ähnliches Emissionsverhalten wie ohne Oxidationskatalysator beobachtet werden (Abbildung 7-6).

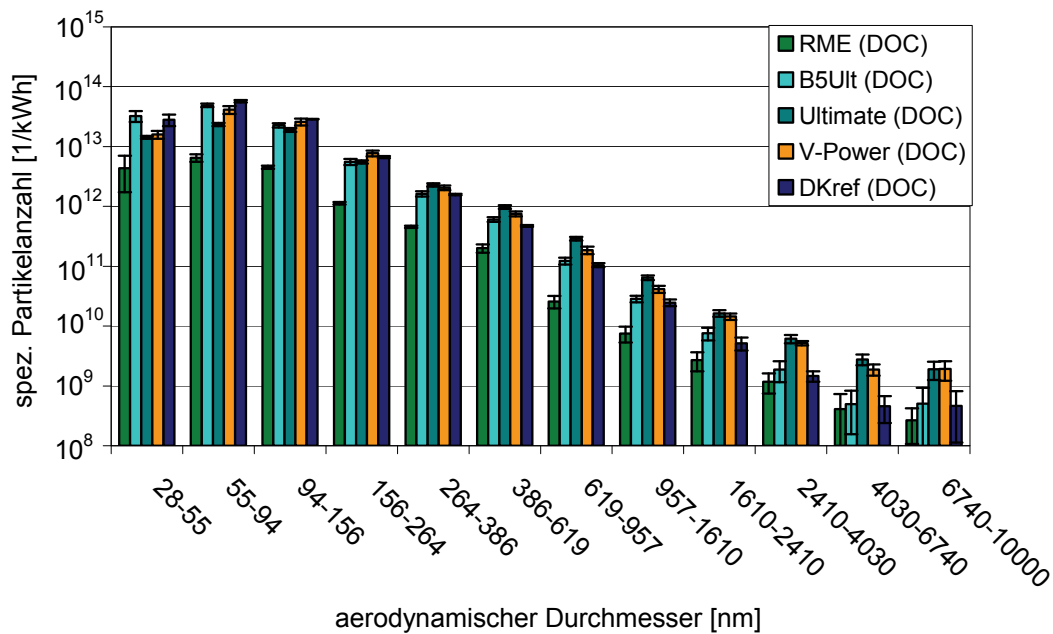


Abbildung: 7-6: Spezifische Partikelanzahlverteilung für die Messungen mit Oxidationskatalysator im ESC-Test, ELPI.

Über den gesamten Messbereich wurden für RME die geringsten Emissionen ermittelt. Die vier Kraftstoffe B5Ult, Ultimate, V-Power und DK_{ref} wiesen für Partikel größer 100 nm untereinander ein ähnliches Emissionsverhalten auf.

Die Beimischung von 5% RME zu Ultimate zeigte Auswirkungen auf das Emissionsverhalten. Hierbei müssen zwei Partikelgrößenbereiche voneinander unterschieden werden. Für Partikelgrößen zwischen 30 und 100 nm wurden analog zu den Messungen ohne Oxidationskatalysator im Vergleich zu Ultimate leicht erhöhte Emissionen gemessen. Für Partikel größer 100 nm kehrte sich dieses Emissionsverhalten jedoch um und der Einsatz von B5Ult resultierte in leicht niedrigeren Partikelanzahlemissionen. Worauf der für B5Ult beobachtete Anstieg in den Partikelanzahlverteilungen beruht, kann mit der verwendeten Messtechnik nicht geklärt werden. Aus diesem Grund wurden Untersuchungen bezüglich der chemischen Zusammensetzung durchgeführt. Auf die Ergebnisse dieser Messungen wird in Kapitel 7.1.6 näher eingegangen.

Auswirkungen des Oxidationskatalysators auf das Emissionsverhalten wurden lediglich für RME beobachtet (Abbildung 7-7).

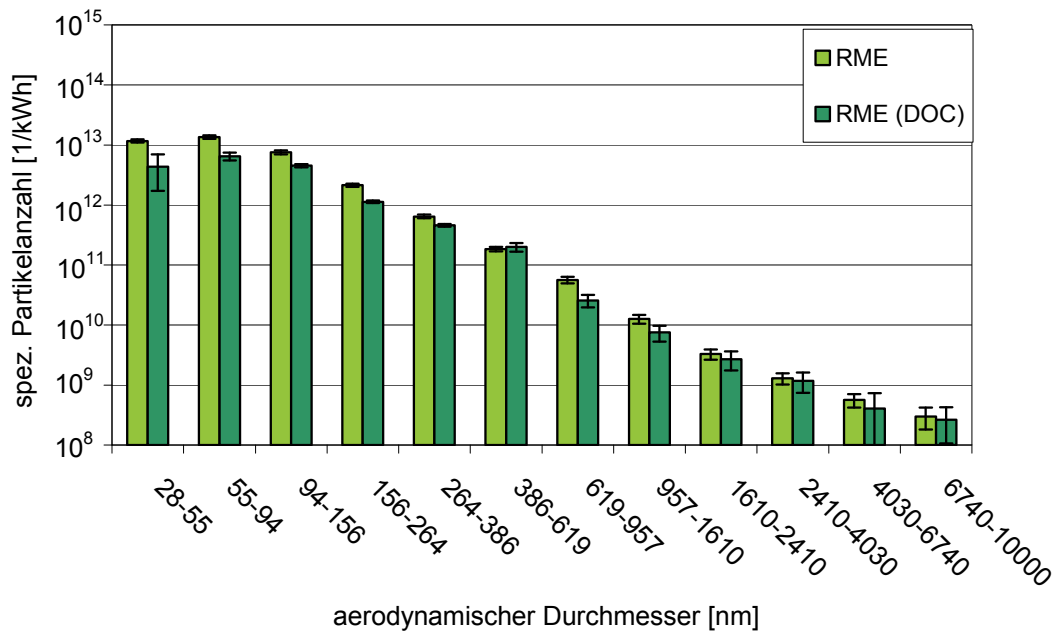


Abbildung 7-7: Spezifische Partikelanzahlverteilung für RME ohne und mit Oxidationskatalysator im ESC-Test, ELPI.

Die hier beobachteten Effekte des Oxidationskatalysators resultieren aus der Minderung organischer Verbindungen, die, wie in Kapitel 3.2.2.2 ausgeführt wurde, bis zu 20% an der Partikelzusammensetzung beteiligt sind und auf unverbrannten Kraftstoff und Schmieröl zurückgeführt werden können. Inwieweit der hier beobachtete Rückgang in den Partikelanzahlen beim Betrieb mit dem Oxidationskatalysator auf die Umsetzung von unverbranntem Kraftstoff bzw. Schmieröl beruht, wird in einem späteren Kapitel (7.1.6) geklärt.

Minderungen bezüglich der Partikelemissionen werden zurzeit lediglich durch den biogenen Kraftstoff RME erreicht. Wie bereits bei den Messungen der PM kann der Rückgang der Partikelemissionen beim Betrieb mit RME auf die längere Vorverbrennungsphase in Verbindung mit einer dadurch bedingten Anhebung der Temperatur und Drücke aufgrund eines früheren Einspritzzeitpunktes zurückgeführt werden (Tat und Van Gerpen, 2000; Mollenhauer und Tschöke, 2007; Hoepke et al., 2008). Des Weiteren ist der Emissionsrückgang mit dem geringeren C/H-Verhältnis im Kraftstoff zu erklären (Spreen et al., 1995; Kalligeros et al., 2003; Trapel und Roth, 2004; Hofmann et al., 2007; Larsson und Denbratt, 2007; Myo, 2008). Durch den verringerten Kohlenstoffgehalt werden die Prozesse der Dieselrußbildung bereits von vornherein vermindert (Curran et al., 2001; Kitamura et al., 2001; Rakopoulos et al., 2004; Zannis et al., 2004).

Eine Beimischung von fünf Massenprozent RME hatte kaum einen Einfluss auf die Partikelemission. Es konnten lediglich geringe Verminderungen nachgewiesen werden, die sich jedoch erst ab der Partikelgrößenfraktion von 264 bis 386 nm bemerkbar machten.

7.1.5.2 Ergebnisse mit dem SMPS

Um den Einfluss der Partikelgrößenverteilung in Abhängigkeit der Temperatur im ESC-Test zu untersuchen, wurden alle Messungen sowohl bei 20°C als auch bei 250°C durchgeführt. Durch die hohen Temperaturen in der Verdünnungsstrecke sollte die Bildung von Nukleationspartikeln unterdrückt werden, wodurch eine Unterscheidung von festen und flüchtigen Partikelbestandteilen möglich war. In allen im Folgenden dargestellten Ergebnissen ist die temperaturabhängige Volumenänderung gemäß der in Kapitel 6.1 vorgestellten allgemeinen Gasgleichung mit berücksichtigt worden.

Da eine Darstellung für die Messungen ohne und mit Oxidationskatalysator für alle fünf Kraftstoffe bei 20°C und bei 250°C aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht möglich war, werden die Untersuchungen mit und ohne Oxidationskatalysator in diesem Kapitel einzeln dargestellt.

In Abbildung 7-7 sind die Ergebnisse für die Messungen ohne Oxidationskatalysator für die fünf verwendeten Kraftstoffe gegenübergestellt.

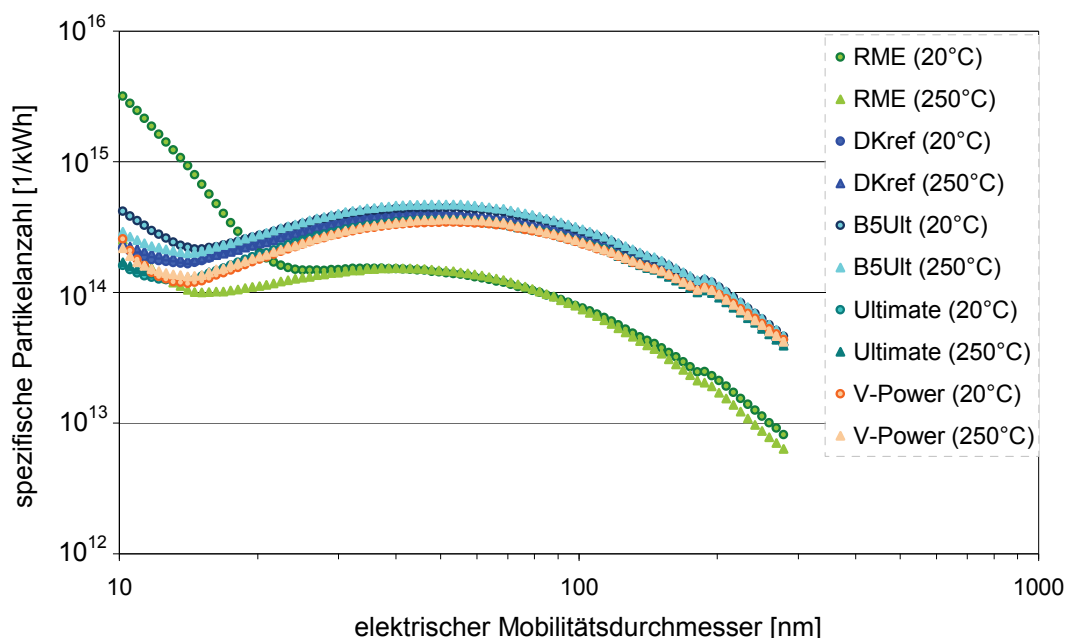


Abbildung 7-7: Ergebnisse der Messungen ohne Oxidationskatalysator im ESC-Test, SMPS.

Während sich die fossilen Dieselkraftstoffe in den Kurven der Partikelgrößenverteilungen kaum unterschieden, wurde für RME ein anderes Emissionsverhalten festgestellt. Bei Temperaturen von 20°C wurden für RME im Partikelgrößenbereich zwischen 10 und 30 nm die im Vergleich zu den restlichen Kraftstoffen höchsten Partikelanzahlemissionen nachgewiesen. Jedoch kehrte sich dieses Emissionsverhalten im Größenbereich von 30 bis 300 nm um und RME zeichnete sich gegenüber den anderen Kraftstoffen durch deutlich niedrigere Emissionen aus.

Die hier beobachteten Emissionstendenzen wurden bereits bei den Messungen der Partikelmasse und in bei den Partikelanzahlverteilungen festgestellt. Bei diesen Untersuchungen wurden die niedrigsten Emissionen für RME erhalten, während die übrigen vier Kraftstoffe keine signifikanten Unterschiede untereinander aufwiesen. Da die für RME gemessenen ultrafeinen Partikel keinen Einfluss auf die Gesamtpartikelmasse ausüben, wurden diese in den Messungen der PM nicht mit berücksichtigt. Dadurch ergaben sich für RME deutliche Vorteile hinsichtlich der Partikelmasse im Vergleich zu den fossilen Dieselkraftstoffen.

Durch den Einsatz der heißen Verdünnung konnten die beim Betrieb mit RME im vorderen Größenbereich gemessenen Partikel deutlich gesenkt werden.

Der Einsatz des Oxidationskatalysators hatte auf die übrigen Kraftstoffe unterschiedliche Einflüsse (Abbildung 7-8).

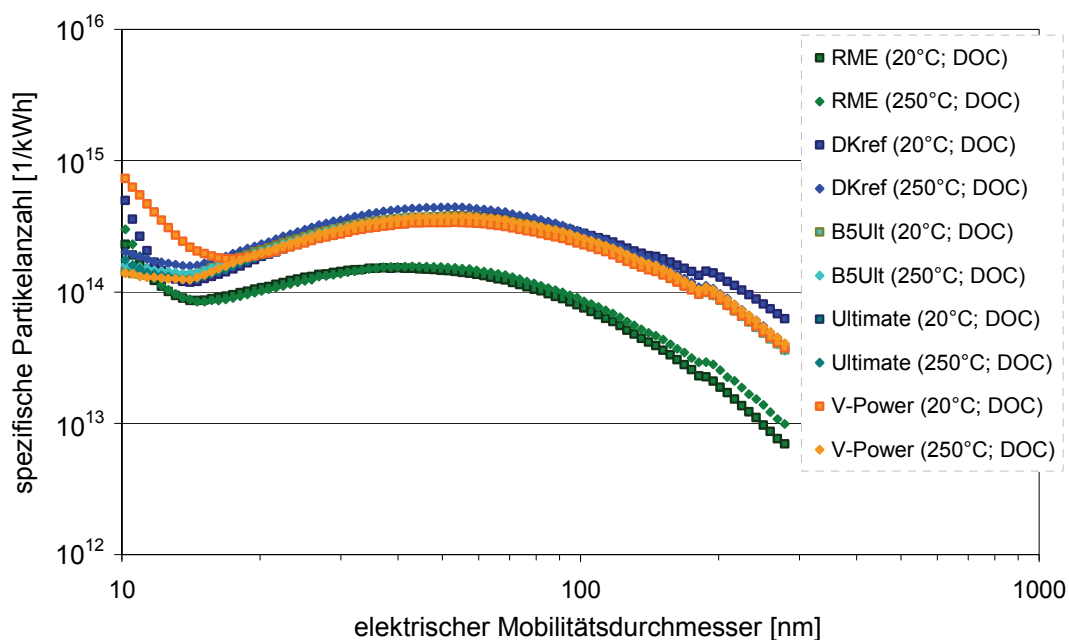


Abbildung 7-8: Ergebnisse der Messungen mit Oxidationskatalysator im ESC-Test, SMPS.

Bei der Beurteilung der Partikelgrößenverteilung nach Oxidationskatalysator müssen zwei Bereiche betrachtet werden. Im Bereich von 10 bis 20 nm wies V-Power die höchsten Emissionen auf, die allerdings durch den Einsatz der heißen Verdünnung wieder reduziert werden konnten. Für RME wurden bei Verwendung des Oxidationskatalysators über den gesamten Messbereich sowohl bei 20 als auch bei 250°C die niedrigsten Emissionen gemessen. Im Partikelgrößenbereich zwischen 20 und 300 nm waren keine Unterschiede in den Partikelgrößenverteilungen der vier Kraftstoffe B5Ult, Ultimate, V-Power und DK_{ref} zu beobachten. Die hier gemessenen Partikelemissionen entsprechen den bereits zuvor diskutierten Ergebnissen für die PM und die mit dem ELPI gemessenen Partikelanzahlverteilung. RME wies in diesen Messungen ebenfalls signifikant niedrigere Partikelemissionen auf, während die vier fossilen Dieselmotorkraftstoffe untereinander ein ähnliches Emissionsverhalten zeigten.

Die nach der heißen Verdünnung beobachteten Partikel sind überwiegend auf feste Dieselmotorkraftstoffpartikel zurückzuführen, die bereits während der Verbrennung gebildet worden sind (Wei et al., 2001; Montajir et al., 2006). Die im Vergleich zu den übrigen Kraftstoffen beobachteten Minderungen in den Partikelanzahlemissionen können auf die höhere Dichte und kinematischen Viskosität von RME zurückgeführt werden, wodurch ein vorgezogener Einspritzbeginn und folglich früherer Brennbeginn resultiert. Durch die dadurch erreichte Verlängerung der Vorverbrennungsphase erfolgt eine Anhebung der Temperatur und Drücke im Brennraum (Tat und Van Gerpen, 2000). Diese Faktoren haben, wie in Kapitel 3.2.1.2 ausgeführt wurde, einen signifikanten Rückgang in den Partikelemissionen zur Folge. Des Weiteren kommt das geringere C/H-Verhältnis im RME zum Tragen, wodurch die Rußbildungsprozesse, wie sie in Kapitel 3.2.1.2 beschrieben wurden, unterdrückt werden.

Im Folgenden sollen nun die Partikelgrößenverteilungen, sowohl ohne als auch mit Oxidationskatalysator und gemessen bei 20 und 250°C, für jeden Kraftstoff separat dargestellt und diskutiert werden.

In Abbildung 7-9 sind die Messungen für RME ohne und mit Oxidationskatalysator in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt.

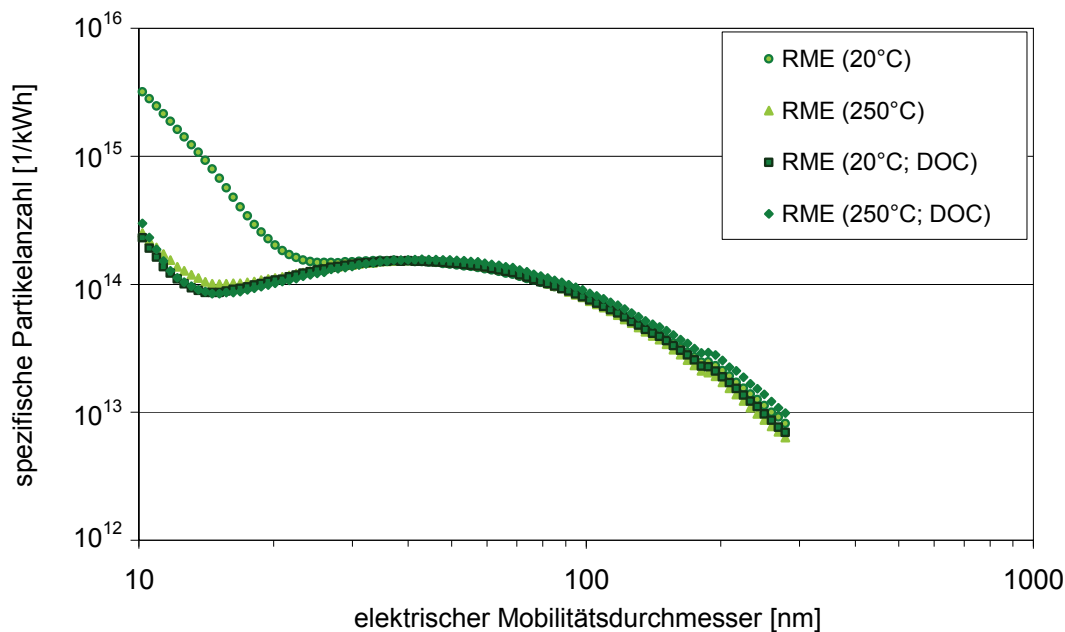


Abbildung 7-9: Spezifische Partikelgrößenverteilung für RME ohne und mit Oxidationskatalysator im ESC-Test, SMPS.

Die Emissionen lagen für RME bei einer Temperatur von 20°C in der Verdünnungsstrecke, insbesondere im Bereich von 10 bis 30 nm höher im Vergleich zu den anderen Kraftstoffen (Abbildung 7-8). Durch eine Temperatur von 250°C während der Verdünnung war es möglich, die Partikelanzahl in diesem Bereich um den Faktor 10 zu senken.

Von der heißen Verdünnung wurden vor allem Partikel im Größenbereich von 10 bis 30 nm beeinflusst. Bei diesen Partikeln handelt es sich um Nukleationspartikel, die während der Abkühlung durch spontane Kondensation entstanden sind, somit also vorwiegend aus einer flüssigen Phase bestehen. Dies steht in Korrelation mit den Untersuchungen der Partikelzusammensetzung (siehe Kapitel 7.1.6.1).

Bei Verwendung des Oxidationskatalysators verschwindet der zuvor zu beobachtende Temperatureinfluss auf die Partikel im Größenbereich von 10 bis 30 nm. Nukleationspartikel, die durch die beheizte Verdünnung bei den Messungen ohne Oxidationskatalysator reduziert wurden, sind bei den Messungen mit Oxidationskatalysator nicht mehr zu beobachten. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass flüchtige organische Substanzen, die aus der unvollständigen Verbrennung des Kraftstoffs stammen, im Katalysator oxidiert wurden. Ein ähnliches Ergebnis wurde bereits in einer früheren Studie an einem anderen Motor beim Betrieb mit RME bei Einsatz eines Oxidationskatalysators erhalten (Schröder et al., 1999). In dieser Studie bewirkte der Einsatz eines Oxidationskatalysators bei der Verwendung von RME eine erhebliche Absenkung der emittierten Partikel im ultrafeinen Bereich.

Die verwendete Messtechnik mit der heißen Verdünnung und anschließenden Untersuchung mit dem SMPS lässt lediglich Rückschlüsse zu, inwieweit die beobachteten Partikeln auf flüchtige oder nichtflüchtige Verbindungen zurückgeführt werden können. Differenzierte Aussagen bezüglich der chemischen Zusammensetzung sind mit diesem Messaufbau jedoch nicht möglich. Diese Frage soll an einer anderen Stelle (Kapitel 7.1.6) beantwortet werden.

Für B5Ult wurden sowohl bei den Messungen ohne als auch mit Oxidationskatalysator im gesamten Messbereich keine signifikanten Einflüsse der Temperatur auf die Partikelgrößenverteilung beobachtet. In Abbildung 7-10 ist das Emissionsverhalten für B5Ult ohne und mit Oxidationskatalysator dargestellt.

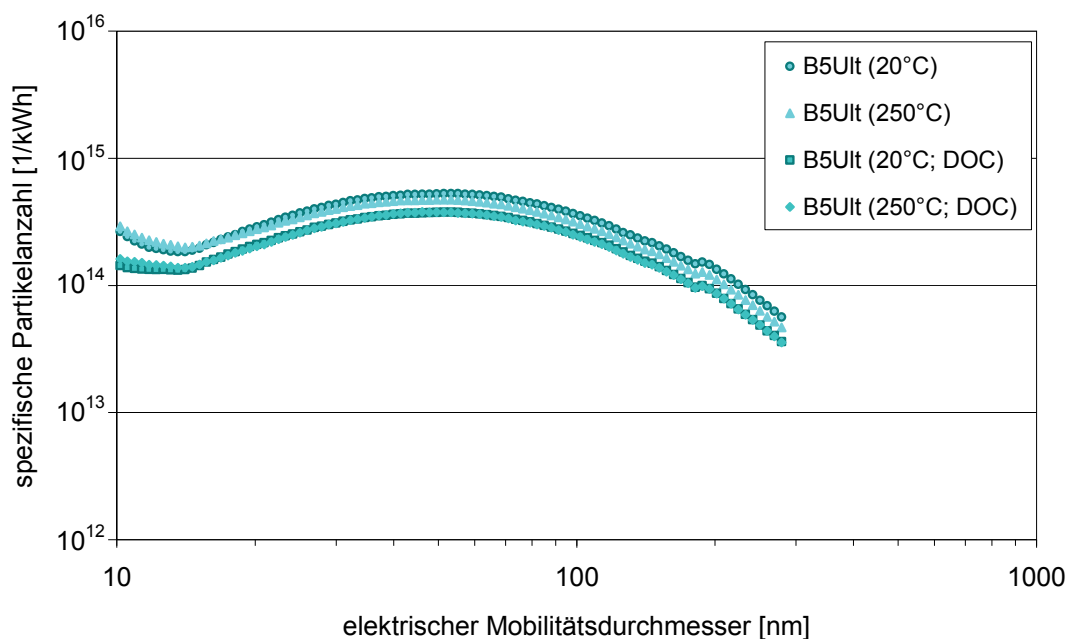


Abbildung 7-10: Spezifische Partikelgrößenverteilung für B5Ult ohne und mit Oxidationskatalysator im ESC-Test, SMPS.

Bei den Messungen mit Oxidationskatalysator wurden leicht niedrigere Partikelanzahl-emissionen gemessen im Vergleich zu den Untersuchungen ohne Oxidationskatalysator. Ähnliche Ergebnisse wurden bereits in den Untersuchungen der Gesamtpartikelmasse erhalten. Nach dem Oxidationskatalysator wurden in diesen Messungen ebenfalls leicht niedrigere Partikelemissionen beobachtet. Inwieweit diese Emissionstendenzen auf die Beimischung von RME zurückzuführen ist, soll im Zusammenhang mit den Ergebnissen der Untersuchungen der chemischen Zusammensetzung der emittierten Partikel in Kapitel 7.1.6 diskutiert werden.

Die Ergebnisse für die Partikelgrößenverteilung beim Betrieb mit Ultimate sind in Abbildung 7-11 gezeigt.

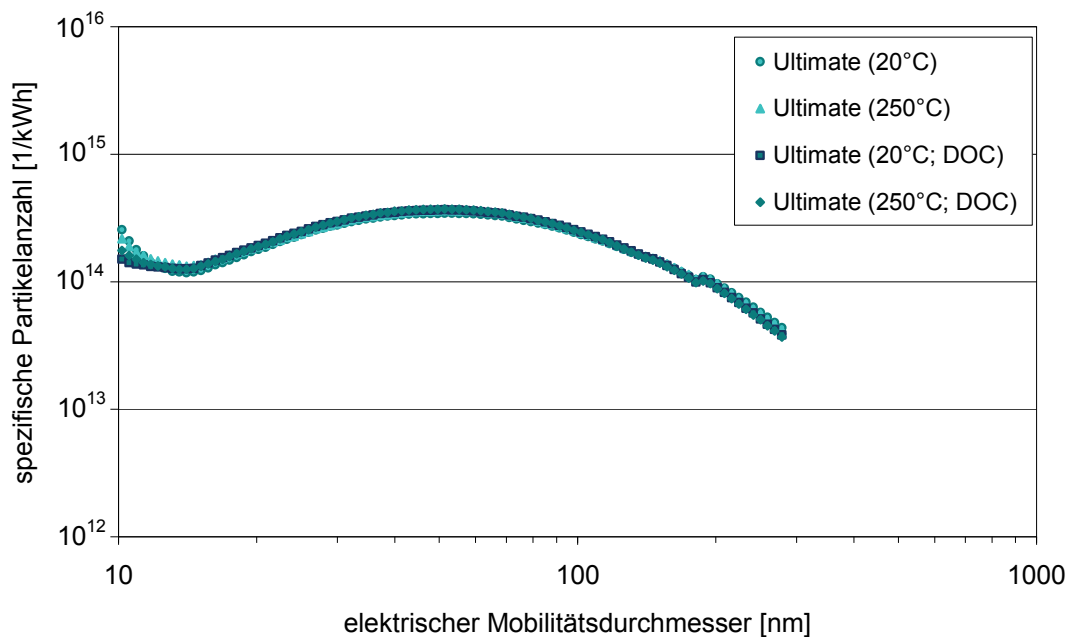


Abbildung 7-11: Spezifische Partikelgrößenverteilung für Ultimate ohne und mit Oxidationskatalysator im ESC-Test, SMPS.

Ähnlich wie beim Kraftstoffblend B5Ult konnten für Ultimate bei den Untersuchungen ohne und mit Oxidationskatalysator keine signifikanten Einflüsse der Temperatur auf die Partikelgrößenverteilung festgestellt werden.

Von den für Ultimate erhaltenen Partikelgrößenverteilungen wurde auch in der Literatur für Kraftstoffe mit ähnlichen Eigenschaften berichtet. Hall et al. (2000) beispielsweise haben Untersuchungen mit verschiedenen Dieseldieselkraftstoffen durchgeführt, die sich hinsichtlich ihrer Schwefelgehalte voneinander unterschieden. Als schwefelfreier Kraftstoff ($S < 1$ ppm) wurde schwedischer MK1 Dieseldieselkraftstoff eingesetzt, der ähnliche Eigenschaften aufwies wie der hier verwendete Kraftstoff Ultimate. In den Untersuchungen von Hall ergaben sich im ESC-Test die gleichen Partikelgrößenverteilungen wie für den im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten Kraftstoff Ultimate. Dahingegen wurden für die Kraftstoffe, die signifikant höhere Schwefelgehalte ($S > 400$ ppm) aufwiesen, deutlich höhere Partikelanzahlemissionen im Größenbereich zwischen 10 und 30 nm nachgewiesen, während der Akkumulationsbereich (30-300 nm) nicht beeinflusst wurde. Das Fehlen der Nukleationspartikel bei den Messungen mit MK1 wurde auf die Abwesenheit von Schwefel zurückgeführt (Hall et al., 2000).

Somit macht sich auch für den Kraftstoff Ultimate analog zu den Messungen von Hall et al. der geringe Schwefelgehalt bemerkbar, wodurch die Bildung von Nukleationspartikeln unterdrückt wird (Andersson et al., 2004; Hall et al., 2000; Kweon et al., 2003).

Da kein Einfluss der Temperatur auf die Partikelgrößenverteilung für Ultimate festgestellt wurde, kann aus den Ergebnissen gefolgert werden, dass es sich bei den emittierten Partikeln größtenteils um feste Dieselrußpartikel handelt.

Ein im Vergleich zu Ultimate anderes Emissionsverhalten wurde für den Kraftstoff V-Power erhalten. Der Vergleich der Ergebnisse ohne und mit Oxidationskatalysator ist für V-Power in Abbildung 7-12 dargestellt.

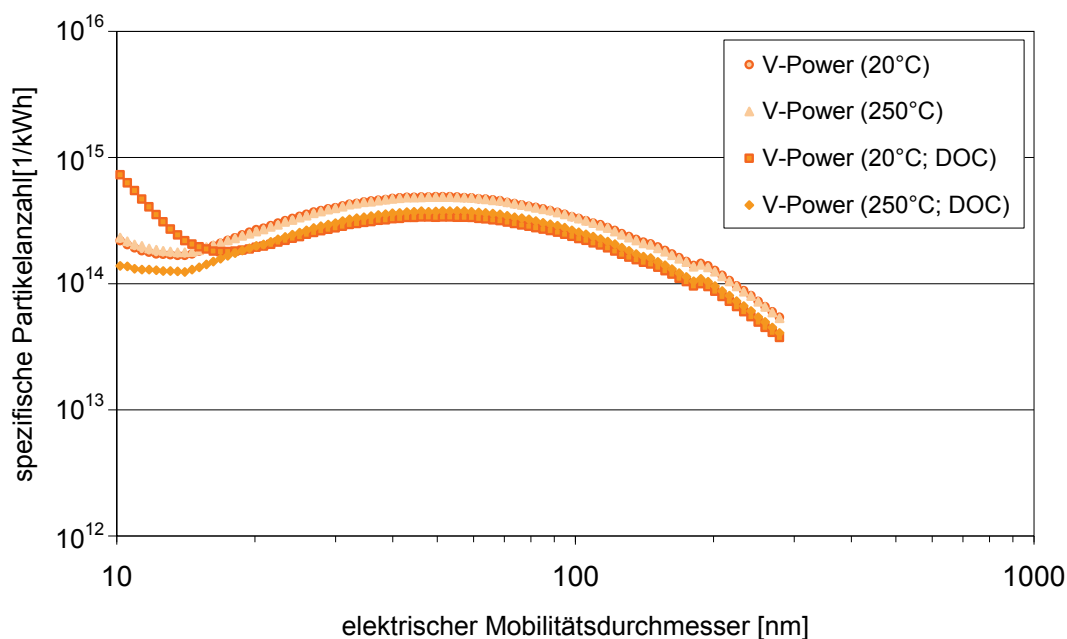


Abbildung 7-12: Spezifische Partikelgrößenverteilung für V-Power ohne und mit Oxidationskatalysator im ESC-Test, SMPS.

Für den Kraftstoff V-Power konnte in den Messungen ohne Oxidationskatalysator kein Einfluss der Temperatur auf die Partikelgrößenverteilung beobachtet werden. Dahingegen wurde in den Messungen mit Oxidationskatalysator ein gegenläufiges Emissionsverhalten nachgewiesen. Bei den Messungen mit Oxidationskatalysator wurde bei einer Verdünnungstemperatur von 20°C ein Anstieg der Partikelanzahl im Größenbereich zwischen 10 und 20 nm gemessen. Durch Erhöhung der Temperatur auf 250°C konnten diese zuvor bei 20°C beobachteten Partikel wieder auf das Niveau der Partikelanzahlen erniedrigt werden, wie sie in den Untersuchungen ohne Oxidationskatalysator gemessen wurden.

Aus der aktuellen Literatur ist der Anstieg der Emissionen an Nukleationspartikeln bekannt und korreliert mit dem Schwefelgehalt im Kraftstoff (Rönkkö et al., 2006; Schneider

et al., 2006). Aufgrund der Konversion von SO_2 zu SO_3 an der Katalysatoroberfläche resultieren beim Einsatz eines Oxidationskatalysators erhöhte Partikelanzahlkonzentrationen im Nukleationsbereich (Rönkkö et al., 2006; Schneider et al., 2006).

Aus der aktuellen Literatur ist bisher nur wenig bekannt, ab welchem Schwefelgehalt im Kraftstoff Nukleationspartikel detektierbar sind. In verschiedenen Studien wurden bisher lediglich die zwei Extreme für Kraftstoffe mit Schwefelgehalten größer 10 ppm oder für schwefelfreie Kraftstoffe mit Schwefelgehalten kleiner 1 ppm (MK1) untersucht. Dabei wurde zudem bei den Untersuchungen der schwefelfreien Kraftstoffe der Einfluss eines Abgasnachbehandlungssystems - wie Oxidationskatalysatoren - außer Acht gelassen.

In den hier vorgestellten Ergebnissen ist erkennbar, dass ohne Oxidationskatalysator ähnliche Partikelgrößenverteilungen erhalten werden, wie sie für schwefelfreie Kraftstoffe in der aktuellen Literatur beschrieben werden. Beim Einsatz des Oxidationskatalysators ist jedoch der im Vergleich zu den übrigen Kraftstoffen um etwa Faktor acht höhere Schwefelgehalt von V-Power bemerkbar. Diese Aussagen können auch mit den Ergebnissen aus den Untersuchungen der Partikelzusammensetzung belegt werden (Kapitel 7.1.6).

Um folglich niedrige Partikelanzahlemissionen im ultrafeinen Partikelgrößenbereich zu erreichen, sollte für zukünftige Kraftstoffe eine weitere Absenkung der Schwefelgehalte weit unter 10 ppm angestrebt werden. Die Verminderung der Anzahl der ultrafeinen Partikel ist aufgrund der von diesen Partikeln ausgehenden Gesundheitsgefahren anzustreben.

Ein ähnliches Emissionsverhalten wie für V-Power wurde für DK_{ref} beobachtet. Bei den Messungen ohne Oxidationskatalysator konnte für DK_{ref} analog zu den Untersuchungen mit V-Power kein Einfluss der heißen Verdünnung auf die Partikelgrößenverteilung festgestellt werden (Abbildung 7-13).

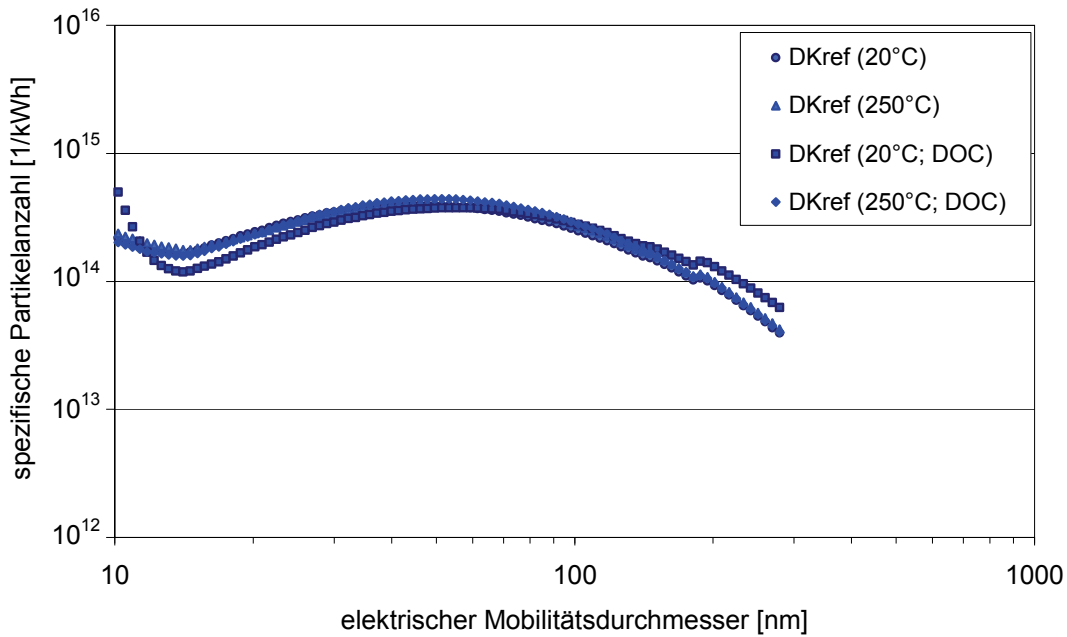


Abbildung 7-13: Spezifische Partikelgrößenverteilung für DK_{ref} ohne und mit Oxidationskatalysator im ESC-Test, SMPS.

Die bei den Messungen ohne Oxidationskatalysator erhaltenen Kurven der Partikelgrößenverteilung stehen in Übereinstimmung mit zahlreichen Studien die von ähnlichen Tendenzen berichten (Abdul-Khalek, 1999b; Wei, 2001; Schneider et al., 2005; Ristovski et al., 2006).

Die gemessenen Partikel sind größtenteils auf festen Ruß sowie metallische Aschen und schwere Kohlenwasserstoffe, die dem Schmieröl entstammen, zurückzuführen (Wei et al., 2001; Montajir et al., 2006).

Ein etwas anderes Emissionsverhalten wurde bei den Messungen mit Oxidationskatalysator beobachtet. Bei 20°C wurde für DK_{ref} im Größenbereich von 10 bis 12 nm ein leichter Anstieg in der Partikelanzahl beobachtet. Durch den Einsatz der heißen Verdünnung war es möglich, die Bildung dieser Partikel zu unterdrücken. Nach der heißen Verdünnung wurde eine ähnliche Partikelgrößenverteilung wie bei den Messungen ohne Oxidationskatalysator erhalten.

Da der Anstieg der Anzahl der Partikel im Größenbereich zwischen 10 und 12 nm erst nach dem Oxidationskatalysator auftrat und eine Erhöhung der Temperatur von 20 auf 250°C eine Verringerung dieser Partikel zur Folge hatte, ist davon auszugehen, dass die beobachteten Partikel auf Nukleationsprozesse während der Verdünnung zurückzuführen sind. Allerdings beschränken sich die gemessenen Partikel auf einen kleineren Partikelgrößenbereich im Vergleich zu den für V-Power beobachteten Nukleationspartikeln. Worauf die Bildung dieser Partikel zurückzuführen ist, sollen abschließend die chemischen

Untersuchungen der Partikelzusammensetzung klären, deren Ergebnisse im Kapitel 7.1.6 vorgestellt und diskutiert werden.

Zusammenfassend konnte bei den Messungen mit dem SMPS sowohl ein Einfluss der Temperatur als auch des Oxidationskatalysators auf die Partikelgrößenverteilung festgestellt werden. Die beobachteten Auswirkungen waren auf den Größenbereich von 10 bis 30 nm begrenzt. Durch Erhöhung der Temperatur von 20°C auf 250°C wurde eine Absenkung der Partikelanzahl im genannten Größenbereich festgestellt. Diese Absenkung war am stärksten bei RME ausgeprägt. Für die vier Kraftstoffe B5Ult, Ultimate, V-Power und DK_{ref} war kein signifikanter Einfluss der Temperatur während der Verdünnung bei den Messungen ohne Oxidationskatalysator zu erkennen gewesen. Es ist davon auszugehen, dass die emittierten Partikel größtenteils einen festen Kern aufweisen (Wei et al., 2001; Montajir et al., 2006).

Wie bereits bei den Messungen der limitierten Abgaskomponenten, mit Ausnahme der NO_x, wies RME im Vergleich zu den anderen Kraftstoffen bei Einsatz des Oxidationskatalysators die niedrigsten Emissionen über den gesamten Messbereich auf. Der Einfluss der Temperatur trat, mit Ausnahme von DK_{ref} und V-Power, nach dem Oxidationskatalysator nicht mehr auf. Für diese beiden Kraftstoffe wurden bei 20°C leichte Anstiege in den Emissionen der Nukleationspartikeln im Größenbereich zwischen 10 und 20 nm beobachtet, die bei 250°C nicht mehr auftraten. Der Anstieg der Nukleationspartikel beim Betrieb mit V-Power ist auf dessen höheren Schwefelgehalt zurückzuführen (Abdul-Khalek et al., 1999b; Abdul-Khalek et al., 2000).

Um die hier vorgestellten Ergebnisse und die sich daraus ergebenden Rückschlüsse und Theorien bezüglich der Bildung von Nukleationspartikeln basierend auf dem Schwefelgehalt des Kraftstoffs bzw. auf der Kondensation von flüchtigen organischen Substanzen zu belegen, wurde der Einfluss der Kraftstoffeigenschaften auf die Zusammensetzung der emittierten Partikel untersucht. Die Ergebnisse werden nachfolgend vorgestellt und diskutiert.

7.1.6 Partikelzusammensetzung

Das SMPS lässt keine detaillierten Aussagen zur chemischen Natur der emittierten Partikel zu, da in dieser Messanordnung der elektrische Mobilitätsdurchmesser bestimmt wird, der eine von Masse und Dichte unabhängige Größe ist (Hinds, 1999). Aus diesem Grund wurden weitergehende Untersuchungen bezüglich der Zusammensetzung durchgeführt, die für die Beurteilung der in Kapitel 7.1.5 dargestellten Ergebnisse entscheidend sind. Im

Folgenden sollen die Ergebnisse der Untersuchungen der Zusammensetzung des Gesamtpartikulats und in Abhängigkeit verschiedener Partikelgrößenfraktionen separat betrachtet werden.

7.1.6.1 Zusammensetzung des Gesamtpartikulats

In Abbildung 7-14 ist die Zusammensetzung des aus dem Rohabgas gewonnenen Partikulats für die untersuchten Kraftstoffe ohne und mit Oxidationskatalysator dargestellt.

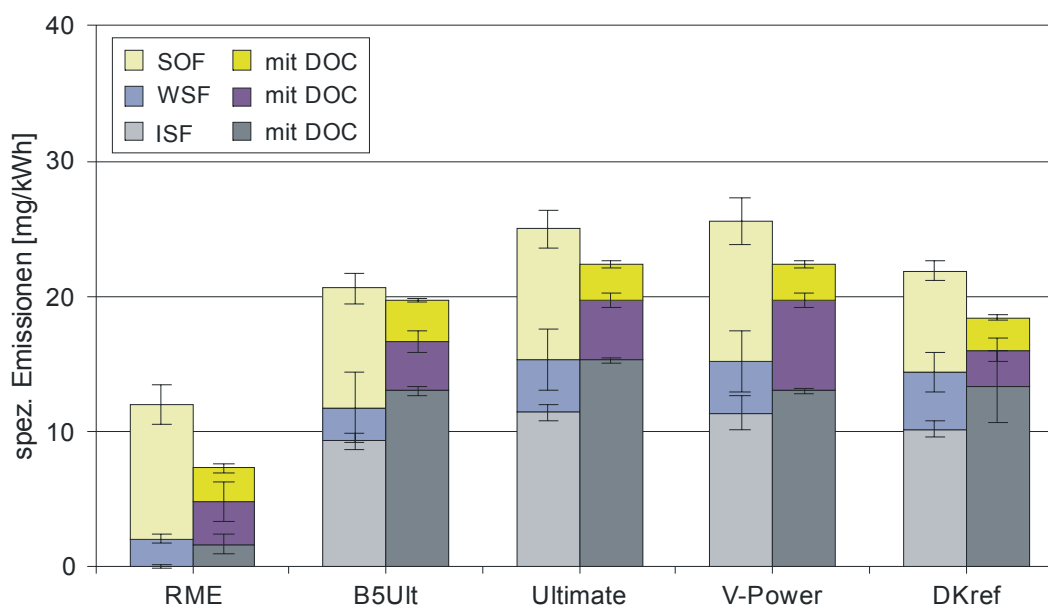


Abbildung: 7-14: Zusammensetzung des Partikulats im ESC-Test ohne und mit Oxidationskatalysator.

Im Hinblick auf die Gesamtmasse des Partikulats wurden bereits in den Untersuchungen der Partikelmasse sowie der Partikelanzahl- und Partikelgrößenverteilungen ähnliche Emissionstendenzen für die unterschiedlichen Kraftstoffe erhalten. In diesen Messungen wurden für RME stets deutlich niedrigere Partikelemissionen nachgewiesen. Durch die Beimischung von fünf Massenprozent RME zu Ultimate wurde ebenfalls ein leichter Rückgang in den Partikelemissionen beobachtet.

In den mit dem SMPS gemessenen Partikelgrößenverteilungen wurden beim Betrieb mit RME um den Faktor fünf niedrigere Emissionen nachgewiesen, während die restlichen vier Kraftstoffe untereinander ein ähnliches Emissionsverhalten zeigten. Die mit dem SMPS detektierten Partikel üben kaum einen Einfluss auf die Partikelmasse aus (Kittelson, 2000). Aus diesem Grund stehen die in Abbildung 7-14 dargestellten Ergebnisse nicht in Kontrast mit den Resultaten der Partikelmasse. In den Partikelanzahlmessungen

mit dem ELPI wurden ebenfalls signifikant niedrigere Emissionen beim Betrieb mit RME erhalten im Vergleich zu den mineralischen Kraftstoffen. Für den Kraftstoffblend B5Ult wirkte sich die Biodieselskomponente insbesondere im Bereich größerer Partikel positiv auf die Partikelemissionen aus. Diese Partikelklasse liefert einen wesentlichen Beitrag zur Partikelmasse. Im Vergleich zu Ultimate wurden in diesen Untersuchungen leicht niedrigere Emissionen an Partikeln nachgewiesen.

Die beobachtete Abnahme der Partikelemissionen beim Betrieb mit RME ist, wie aus Abbildung 7-14 hervorgeht, hauptsächlich auf die Reduzierung der ISF zurückzuführen. Im Vergleich zu den restlichen Kraftstoffen wurden für RME deutlich geringere Mengen an ISF im Partikulat nachgewiesen. Die Werte der ISF lagen für RME um etwa 98% niedriger als für die mineralischen Kraftstoffe. Diese Tendenzen wurden auch in verschiedenen anderen Studien gefunden (Chang und Van Gerpen, 1998; Dwivedi et al., 2006; Hofmann et al., 2007).

Der Rückgang der ISF ist wie bereits bei den Emissionen der limitierten Abgaskomponenten auf eine längere Vorverbrennungsphase infolge eines früheren Einspritzzeitpunktes zurückzuführen, wodurch eine bessere Rußoxidation ermöglicht wird. Dieser vorgezogene Einspritzbeginn resultiert aus der hohen Dichte und kinematischen Viskosität von RME (Tat und Van Gerpen, 2000). Des Weiteren macht sich hier das niedrigere C/H-Verhältnis im RME bemerkbar, wodurch die Rußbildung von vornherein unterdrückt wird (Curran et al., 2001; Kitamura et al., 2001; Kalligeros et al., 2003; Rakopoulos et al., 2004; Zannis et al., 2004; Hofmann et al., 2007; Myo, 2008).

Im Vergleich zur ISF wurden beim Betrieb mit RME in den Untersuchungen ohne Oxidationskatalysator deutlich höhere Anteile der SOF an den Partikeln nachgewiesen. Diese Anteile waren bezogen auf die Gesamtmasse des Partikulats signifikant höher im Vergleich zu den anderen untersuchten Kraftstoffen. So wurden für die SOF der verwendeten Kraftstoffe Anteile von 32% für V-Power bis 42% für B5Ult an der Gesamtmasse des Partikulats ermittelt. Für RME hingegen wurde ein SOF-Anteil von 84% an der Gesamtmasse nachgewiesen, der somit etwa um den Faktor zwei höher lag als für die mineralischen Dieselskraftstoffe. Durch den Einsatz des Oxidationskatalysators wurde für alle fünf Kraftstoffe eine Reduktion in der SOF-Emission bis um den Faktor vier beobachtet. Die Kraftstoffmischung B5Ult wies im Vergleich zu Ultimate leicht geringere Emissionen auf.

Die nach der Extraktion erhaltenen SOF wurden hinsichtlich der Anteile an unverbranntem Kraftstoff und Schmieröl untersucht. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Abbildung 7-15 dargestellt.

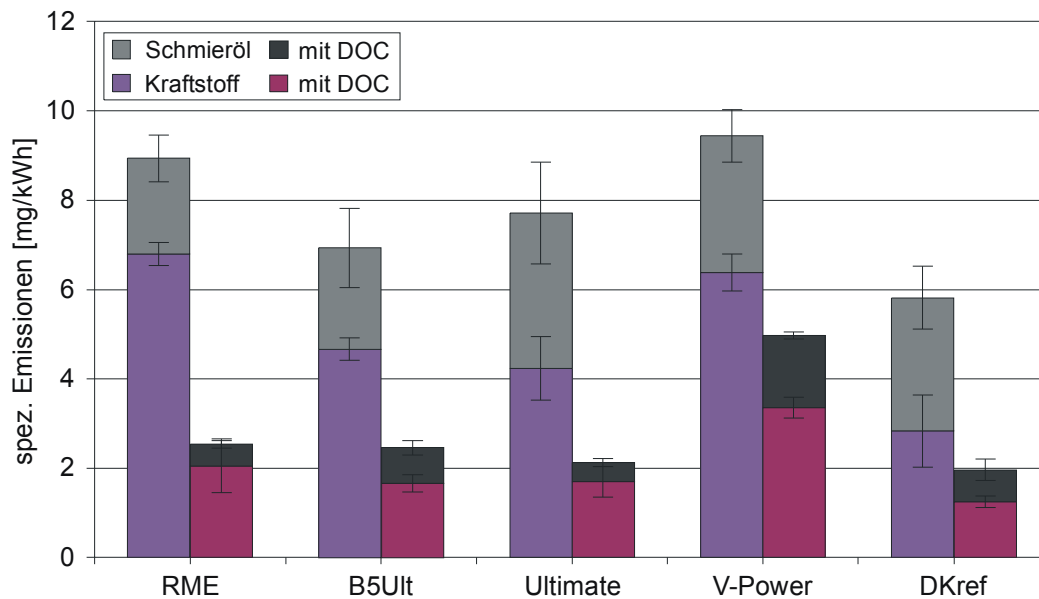


Abbildung: 7-15: Anteil an unverbranntem Kraftstoff und Schmieröl an der SOF im ESC-Test ohne und mit Oxidationskatalysator.

Die SOF von RME wies einen hohen Anteil an unverbranntem Kraftstoff auf. Im Vergleich zu den anderen Kraftstoffen überwog bei RME der Anteil an unverbranntem Kraftstoff mit ca. 70% gegenüber dem Schmierölanteil. Für die übrigen Kraftstoffe ergaben sich hingegen höhere Anteile an Schmieröl gegenüber dem Anteil an unverbranntem Kraftstoff im Vergleich zu RME. So wurde für DK_{ref} ein Anteil des Schmieröls von 54% an der SOF ermittelt. Insgesamt konnten, unter Berücksichtigung der Messfehler (Streuungen; Standardabweichungen), für die fünf untersuchten Kraftstoffe gleiche Mengen an Schmieröl in der SOF nachgewiesen werden. Da alle Untersuchungen unter den gleichen Bedingungen am gleichen Motor durchgeführt wurden, resultieren für die fünf Kraftstoffe ähnlich hohe Emissionen an Schmieröl.

Der Oxidationskatalysator bewirkte für alle untersuchten Kraftstoffe eine Verminderung sowohl des unverbrannten Kraftstoffs als auch des Schmieröls. Nach dem Oxidationskatalysator zeigten alle Kraftstoffe mit Ausnahme von V-Power ein ähnliches Emissionsverhalten und wiesen ähnliche Werte in den Kraftstoff- und Schmierölanteilen auf. Von den hier gefundenen Tendenzen wurde auch in verschiedenen Studien berichtet (Chang und Van Gerpen, 1998; Sakurai et al., 2003b; Dwivedi et al., 2006; Chai et al., 2007).

Die im Vergleich zu den übrigen vier fossilen Kraftstoffen verhältnismäßig höheren Emissionen an unverbranntem Kraftstoff, die für RME nachgewiesen wurden, können mit den Eigenschaften dieses Kraftstoffs erklärt werden. Die Kraftstoffeigenschaften beeinflussen maßgeblich das Einspritzverhalten (Tat und Van Gerpen, 2000; Finch et al., 2002; Alam et

al., 2004). In Tabelle 7-1 sind die Dichten und kinematischen Viskositäten der untersuchten Kraftstoffe gegenübergestellt.

Tabelle 7-1: Dichten und kinematische Viskositäten der verwendeten Kraftstoffe.

Parameter	Einheit	RME	B5Ult	Ultimate	V-Power	DK _{ref}
Dichte	kg/m ³	883,9	831,1	828,5	835,3	833,8
Kin. Viskosität	mm ² /s	4,48	3,267	3,23	3,301	3,206

Wie aus Tabelle 7-1 hervorgeht unterscheidet sich RME von den fossilen Kraftstoffen durch eine deutlich höhere Dichte und kinematische Viskosität. Dies hat zum einen zur Folge, dass tendenziell mehr Kraftstoff in den Brennraum injiziert wird und zum anderen werden Kraftstoffe mit hohen Dichten nicht fein genug zerstäubt, es kommt folglich zur Bildung größerer Kraftstofftröpfchen, die nicht vollständig von der Diffusionsflamme erfasst werden (Tat und Van Gerpen, 2000; Tat und Van Gerpen, 2003; Alam et al., 2004).

Die Kraftstofftröpfchen lagern sich zum Teil an den Wandungen der Zylinder und Kolben ab. Aufgrund der im Vergleich zu den übrigen Kraftstoffen höheren Siedelinie verdampft der abgelagerte RME nicht vollständig. Das Ablösen dieses Kraftstofffilms ist verantwortlich für den Anteil an unverbranntem Kraftstoff an den emittierten Partikeln (Borman und Ragland, 1998; Eastwood, 2000; Bischof und Tuomenoja, 2003).

Die übrigen Kraftstoffe weisen untereinander ähnliche Siedeverläufe auf. Für diese Kraftstoffe machen sich ebenfalls die Unterschiede in den Dichten und den kinematischen Viskositäten bemerkbar.

DK_{ref} weist im Vergleich zu den übrigen Kraftstoffen die niedrigste kinematische Viskosität auf, dies spiegelt sich in geringeren Emissionen an unverbranntem Kraftstoff wider. Durch die niedrigere kinematische Viskosität kann DK_{ref} feiner zerstäubt werden im Vergleich zu den Kraftstoffen B5Ult, Ultimate und V-Power. Durch die feine Zerstäubung des Kraftstoffs werden Inhomogenitäten im Kraftstoff-Luft-Gemisch vermindert und es wird weniger Kraftstoff an den Wandungen der Zylinder und Kolben abgelagert, wodurch die Emissionen an unverbranntem Kraftstoff verringert werden.

Die Kraftstoffe B5Ult und Ultimate unterscheiden sich hinsichtlich der Dichten und kinematischen Viskositäten kaum voneinander und weisen dementsprechend ähnlich hohe Emissionen an unverbranntem Kraftstoff auf. Im Vergleich zu diesen beiden Kraftstoffen liegen die Dichte und kinematische Viskosität des Kraftstoffs V-Power leicht höher und führen folglich zu einem höheren Eintrag von Kraftstoff. Dadurch bedingt wurden für V-Power höhere Emissionen an unverbranntem Kraftstoff am Partikulat beobachtet.

Bezüglich der WSF zeigten die untersuchten Kraftstoffe mit Ausnahme von V-Power ähnlich hohe Emissionen, die bei 2,5 mg/kWh lagen (Abbildung 7-14). Die WSF war für V-Power mit 4,2 mg/kWh deutlich erhöht. Durch den Einsatz des Oxidationskatalysators wurde mit Ausnahme von DK_{ref} für die untersuchten Kraftstoffe eine Erhöhung der WSF beobachtet. Um zu klären, worauf dieser Anstieg der WSF nach dem Oxidationskatalysator beruht, wurde die Zusammensetzung mittels IC untersucht (Abbildung 7-16).

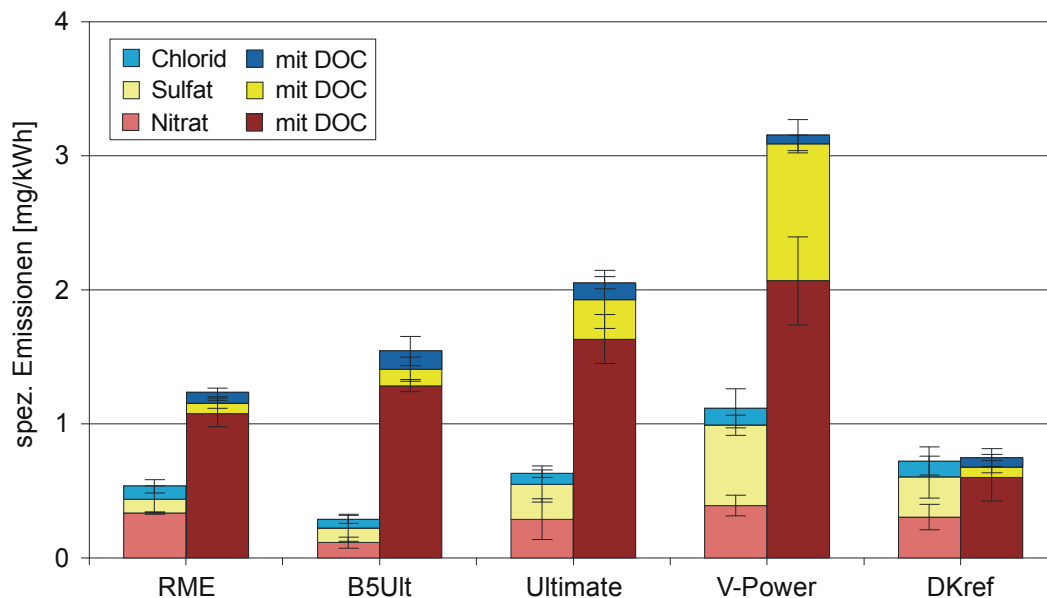


Abbildung: 7-16: Anteil an Chlorid, Sulfat und Nitrat an der WSF im ESC-Test ohne und mit Oxidationskatalysator.

Wie aus den Untersuchungen der WSF hervorgeht, wurden bei den Messungen mit Oxidationskatalysator signifikant erhöhte Nitratkonzentrationen nachgewiesen. Diese Zunahmen führten zu einem Anstieg der WSF, der in Abbildung 7-14 für die Kraftstoffe RME, B5Ult, Ultimate und V-Power zu erkennen war.

Der Anstieg der Nitratkonzentrationen ist aus der aktuellen Literatur bekannt (Sharp, 2003; Walsh, 2007; Baltensperger 2008). Analog zu den bekannten Vorgängen für die Sulfatbildung wird am Oxidationskatalysator die Konversion von NO₂ zu NO₃ begünstigt (Sharp, 2003; Baltensperger 2008). Die Umwandlung von NO₂ zu NO₃ ist hauptverantwortlich für die in Abbildung 7-14 beobachteten Anstiege in den WSF. Während eine Zunahme in den Nitratkonzentrationen nach dem Oxidationskatalysator zu beobachten war, blieb mit Ausnahme von V-Power eine signifikante Erhöhung der Sulfatkonzentration aus. Für die vier Kraftstoffe RME, B5Ult, Ultimate und DK_{ref}, die sehr niedrige Schwefelgehalte aufwiesen ($\leq 2,3$ ppm), wurden nach dem Oxidationskatalysator keine Zunahmen in den Schwefelgehalten nachgewiesen. Im Vergleich dazu wurden für V-Power bereits bei den Messungen ohne Oxidationskatalysator erhöhte Werte an Sulfaten ermittelt, die nach dem

Oxidationskatalysator weiter anstiegen. Da V-Power einen um Faktor acht höheren Schwefelgehalt aufweist als die anderen Kraftstoffe, resultieren höhere Sulfatkonzentrationen an den Partikeln, die durch die Konversion von SO_2 zu SO_3 an der Katalysatoroberfläche weiter anstiegen (Rönkkö et al., 2006; Schneider et al., 2006).

Eine Zunahme in der WSF konnte für DK_{ref} nicht festgestellt werden. Dies kann damit erklärt werden, dass mit der Zunahme der Nitratkonzentration gleichzeitig auch eine Abnahme der Sulfatkonzentration einherging. Bei den Messungen mit dem SMPS wurde analog zu V-Power ein Anstieg der Zahl an Nukleationspartikel nach dem Oxidationskatalysator festgestellt, der jedoch geringer war und sich auf einen kleineren Partikelgrößenbereich beschränkt hatte. Während der Anstieg für V-Power mit dem erhöhten Schwefelgehalt und den daraus resultierenden Sulfatkonzentration in Zusammenhang gebracht werden konnte, versagen die Erklärungen bei DK_{ref} . Um zu klären worauf der für DK_{ref} beobachtete Anstieg der Partikelanzahl im Größenbereich zwischen 10 und 15 nm beruht, wurden ergänzend zu den Ermittlungen der Partikelzusammensetzung des Gesamtpartikulats Untersuchungen mit einem Berner-Impaktor durchgeführt, auf die Ergebnisse wird im anschließenden Kapitel 7.1.6.2 näher eingegangen.

Wie bereits am Anfang ausgeführt wurde, waren bezüglich der ISF deutliche Unterschiede zwischen RME und den restlichen Kraftstoffen zu beobachten. Für RME wurden lediglich 2% der Gesamtmasse des Partikulats als ISF nachgewiesen. Für die vier anderen Kraftstoffe hingegen wurden für die ISF Werte von 47% für B5Ult bis 59% für V-Power gemessen.

Für alle fünf untersuchten Kraftstoffe wurden nach dem Oxidationskatalysator leichte Anstiege in den Werten der ISF festgestellt. Da die Zusammensetzung der ISF nicht untersucht wurde, kann an dieser Stelle nicht eindeutig geklärt werden, wodurch diese Zunahme verursacht wurde. In verschiedenen Studien wurde allerdings ebenfalls von Anstiegen der ISF beim Betrieb mit einem Oxidationskatalysator berichtet (Liu et al., 2001; Liu et al., 2002; Jung et al., 2003; Uner et al., 2005). Demnach kann die Zunahme der ISF auf die Oxidation von metallischen Additiven (Ca-, Mg- und Zn-Verbindungen) zurückgeführt werden, die im Schmieröl enthalten sind (Caines und Haycock, 1996; Jung et al., 2003). Bei der Oxidation des an den Partikeln anhaftenden Schmieröls im Oxidationskatalysator werden Metalloxide gebildet, die zu einem Anstieg der ISF beitragen (Liu et al., 2002; Jung et al., 2003; Uner et al., 2005).

Da die in Abbildung 7-14 dargestellten Zunahmen in den ISF für alle fünf Kraftstoffe gleich stark ausgeprägt waren, ist davon auszugehen, dass die beobachteten Anstiege auf die Oxidation von metallischen Additiven des Schmieröls an der Katalysatoroberfläche zurückzuführen sind.

7.1.6.2 Zusammensetzung in Abhängigkeit verschiedener Größenfraktionen

Da eine Gesamtdarstellung der Zusammensetzung des Partikulats in verschiedenen Größenfraktionen für die fünf verwendeten Kraftstoffe aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht möglich war, werden zunächst die Messungen ohne und mit Oxidationskatalysator getrennt betrachtet. Im Anschluss daran erfolgt die Darstellung und Diskussion der einzelnen Kraftstoffe in drei Etappen. Die erste Etappe umfasst die Messungen für den Kraftstoff RME. Hierbei werden die Ergebnisse der chemischen Zusammensetzung beim Betrieb ohne und mit Oxidationskatalysator diskutiert. Im zweiten Teil wird auf die chemische Zusammensetzung des Partikulats in Abhängigkeit verschiedener Größenfraktionen für die Kraftstoffe B5Ult und Ultimate eingegangen. Diese beiden Kraftstoffe werden zusammen betrachtet, um die Auswirkung der Beimischung von RME auf die Partikelemission und deren Zusammensetzung besser zu dokumentieren und zu diskutieren. In der letzten Etappe werden V-Power und DK_{ref} gegenüber gestellt und diskutiert. Hierbei soll geklärt werden, wodurch die Anstiege in den Partikelgrößenverteilungen resultieren, die nach dem Oxidationskatalysator für beide Kraftstoffe detektiert wurden (Kapitel 7.1.5.2).

In Abbildung 7-17 sind zunächst die Massenverteilungen des Partikulats gemessen mit dem Berner-Niederdruckimpaktor für die fünf untersuchten Kraftstoffe beim Betrieb ohne Oxidationskatalysator dargestellt.

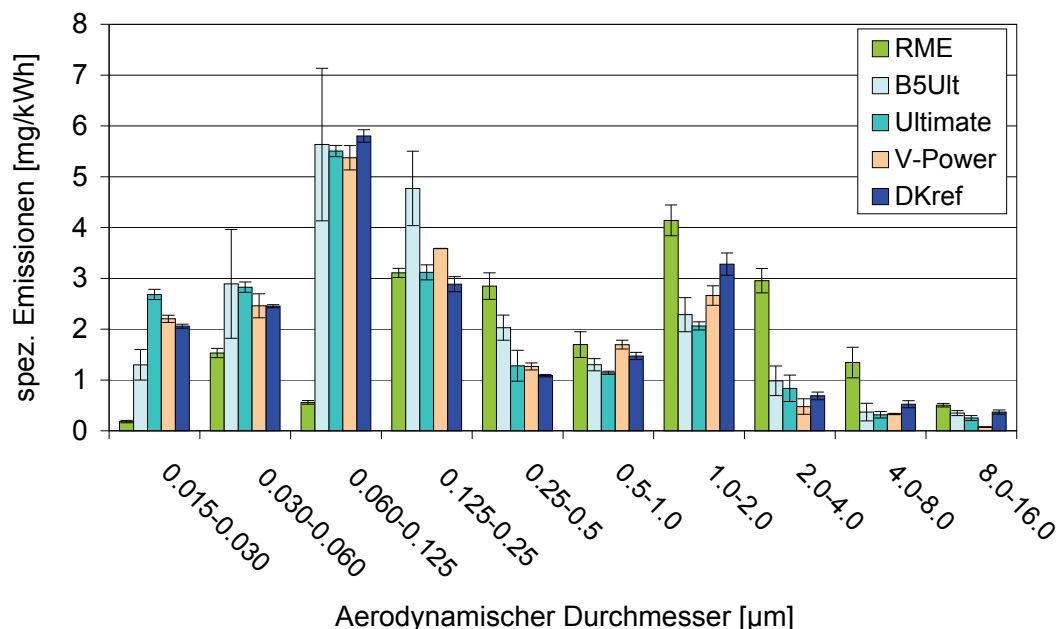


Abbildung: 7-17: Massenverteilung des Partikulats im ESC-Test ohne Oxidationskatalysator, Berner-Impaktor.

In Abhängigkeit der untersuchten Partikelgrößenfraktion zeigten die untersuchten Kraftstoffe ein unterschiedliches Emissionsverhalten. So konnten für die vier Kraftstoffe B5Ult, Ultimate, V-Power und DK_{ref} die höchsten Emissionen in der Partikelgrößenfraktion von 60 bis 125 nm nachgewiesen werden. Für RME hingegen wurden die höchsten Partikelemissionen in der Partikelgrößenfraktion von 1 bis 2 µm gemessen, die höher lagen im Vergleich zu den übrigen Kraftstoffen.

Durch den Einsatz des Oxidationskatalysators wurden Reduktionen in der Partikelemission erzielt, die für die einzelnen Kraftstoffe unterschiedlich stark ausgeprägt waren (Abbildung 7-18).

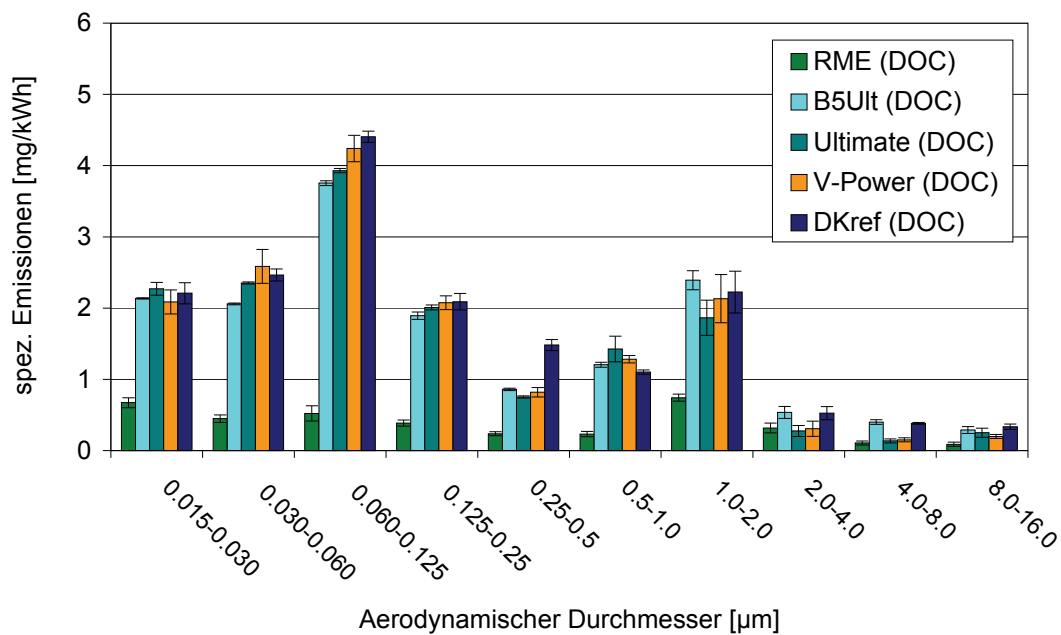


Abbildung: 7-18: Massenverteilung des Partikulats im ESC-Test mit Oxidationskatalysator, Berner-Impaktor.

In Abbildung 7-19 sind die nach Aufsummierung der Partikulatmassen über alle Impaktorstufen erhaltenen Gesamtmassen für die fünf Kraftstoffe gegenübergestellt.

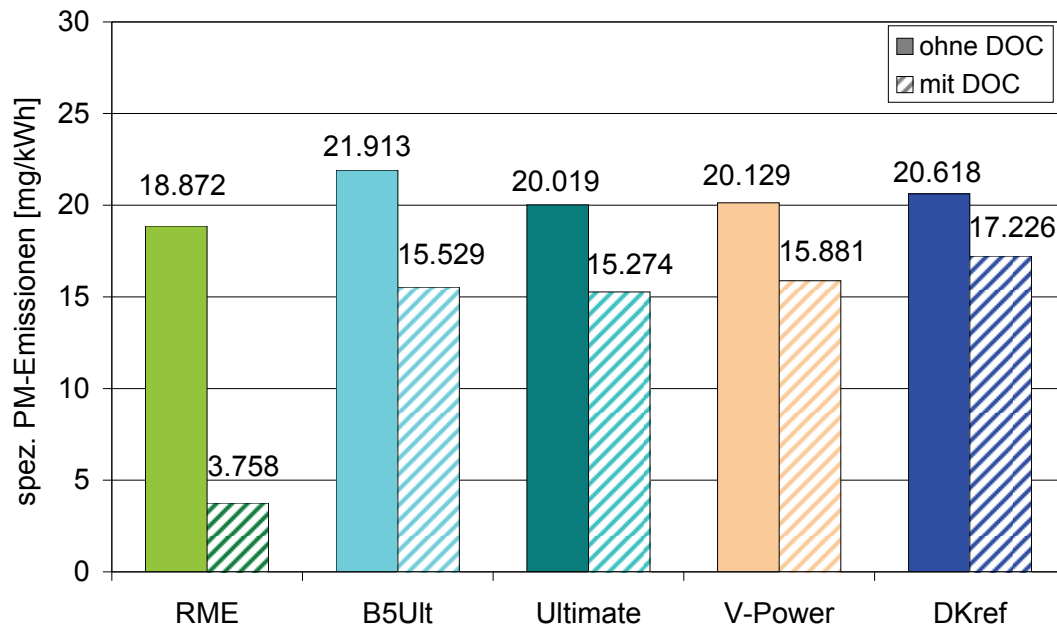


Abbildung: 7-19: Summe der Massen des Partikulats im ESC-Test ohne und mit Oxidationskatalysator, Berner-Impaktor.

Wie bereits bei den Messungen der PM resultieren die niedrigsten Partikelemissionen beim Betrieb mit RME. Durch den Einsatz des Oxidationskatalysators wurden weitere Minderungen erzielt, die für RME mit etwa 80% am stärksten ausgeprägt waren. Ein ähnlich stark ausgeprägtes Minderungspotenzial wurde für RME auch in den einzelnen Impaktorstufen festgestellt. Mit Ausnahme der Impaktorstufe eins, in der Partikel in der Größenfraktion von 15 bis 30 nm klassiert werden, wurden Reduktionen von 87% durch den Einsatz des Oxidationskatalysators erzielt (Abbildung 7-20).

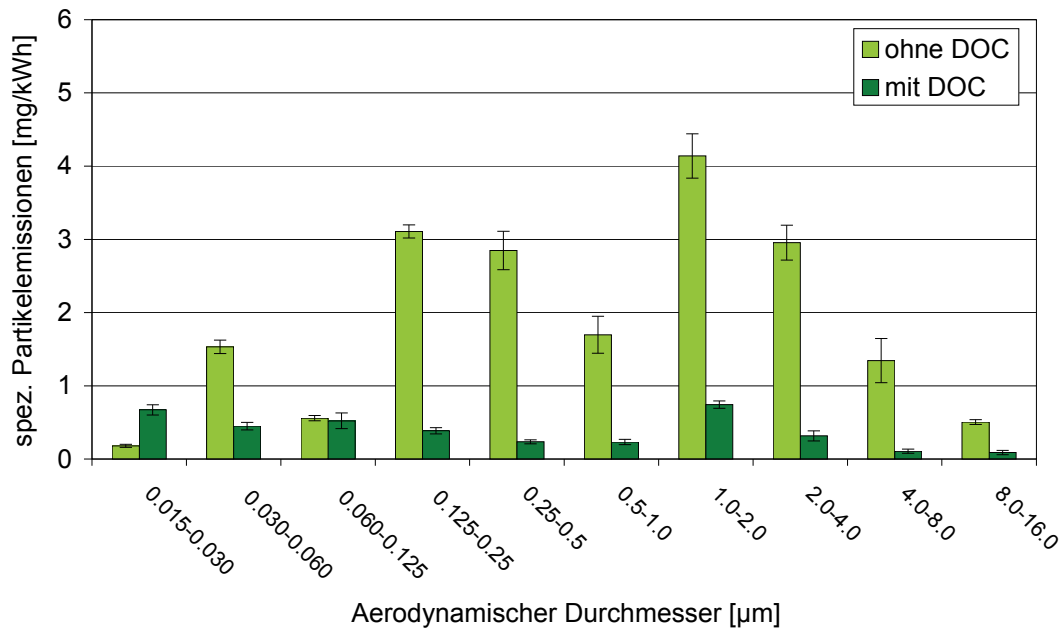


Abbildung: 7-20: Massenverteilung des Partikulats für RME im ESC-Test ohne und mit Oxidationskatalysator, Berner-Impaktor.

Für Partikel in der Größenfraktion von 15 bis 30 nm wurde nach dem Oxidationskatalysator auch ein gegenläufiger Trend im Vergleich zu den anderen Impaktorstufen beobachtet. So wurde für diese Partikel ein Anstieg nach dem Oxidationskatalysator festgestellt.

Des Weiteren wurde beim Betrieb mit RME eine andere Verteilung des Partikulats im Vergleich zu den übrigen Kraftstoffen beobachtet. Während für B5Ult, Ultimate, V-Power und DK_{ref} das Maximum der Verteilung bei 60 bis 125 nm lag, wurde für RME in dieser Impaktorstufe eine deutlich geringere Masse an Partikulat nachgewiesen. Allerdings wurde in den Größenklassen von 1 bis 2 μm sowie 2 bis 4 μm ein Anstieg der Massen an Partikulat beobachtet, die in den Messungen ohne Oxidationskatalysator signifikant höher lagen als für die anderen Kraftstoffe. Die Antwort auf die Frage wodurch dieser gegenläufige Trend hervorgerufen wird, liefern die Untersuchungen der Zusammensetzung des Partikulats in den verschiedenen Größenfraktionen.

Bei den Untersuchungen der Partikelzusammensetzung wurde allgemein in allen Partikelgrößenfraktionen für RME ein hoher Anteil an SOF bezogen auf die Gesamtmasse ermittelt (Abbildung 7-21).

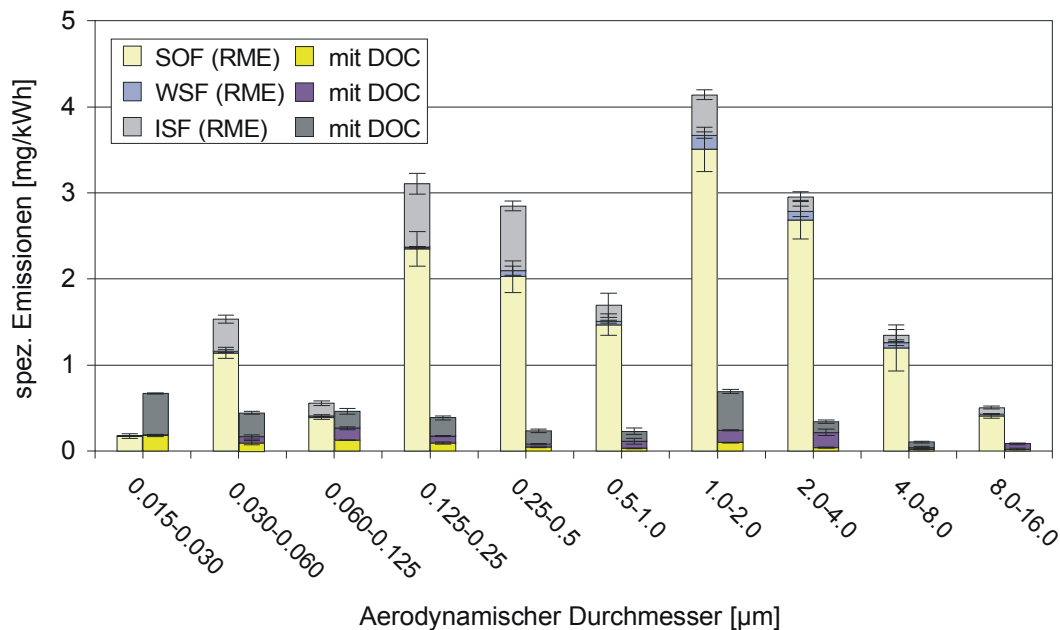


Abbildung: 7-21: Zusammensetzung des Partikulats in verschiedenen Größenfraktionen für RME im ESC-Test ohne und mit Oxidationskatalysator, Berner-Impaktor.

Der Oxidationskatalysator bewirkte eine signifikante Reduktion der SOF, die insbesondere zu höheren Partikelgrößenfraktionen stark ausgeprägt war. Nach dem Oxidationskatalysator wurden Minderungen von bis zu 98% in der SOF nachgewiesen, die zu einem signifikanten Rückgang der Masse des Partikulats führte. Dieses Ergebnis steht auch in Übereinstimmung mit den Untersuchungen am Gesamtpartikulat (Kapitel 7.1.6.1), in denen die Abnahme der Gesamtmasse des Partikulats auf die Minderung der SOF am Oxidationskatalysator zurückgeführt werden konnte.

Die bei den Messungen mit dem Oxidationskatalysator beobachteten Partikel bestehen hauptsächlich aus festem Ruß. Der zuvor in Abbildung 7-17 beobachtete Anstieg der Partikelmasse in der Partikelgrößenfraktion zwischen 15 und 30 nm kann auf den Anstieg der ISF zurückgeführt werden. Ein ähnliches Emissionsverhalten nach dem Oxidationskatalysator wurde bereits bei den Untersuchungen am Gesamtpartikulat festgestellt und konnte auf die Oxidation von metallischen Additiven des Schmieröls an der Katalysatoroberfläche zurückgeführt werden, die als Metalloxide zur unlöslichen Aschefraktion beitragen (Caines und Haycock, 1996; Liu et al., 2001; Liu et al., 2002; Jung et al., 2003; Uner et al., 2005). Bei den Untersuchungen der Zusammensetzung konnte weiterhin nachgewiesen werden, dass Partikel in der Größenfraktion von 15 bis 30 nm ausschließlich aus SOF bestehen. Mit Ausnahme der Größenfraktion von 0,25 bis 1 µm wurden in den Untersuchungen der SOF wie bereits in den Messungen am Gesamtpartikulat erhöhte Anteile an unverbranntem Kraftstoff in der SOF nachgewiesen (Abbildung 7-22).

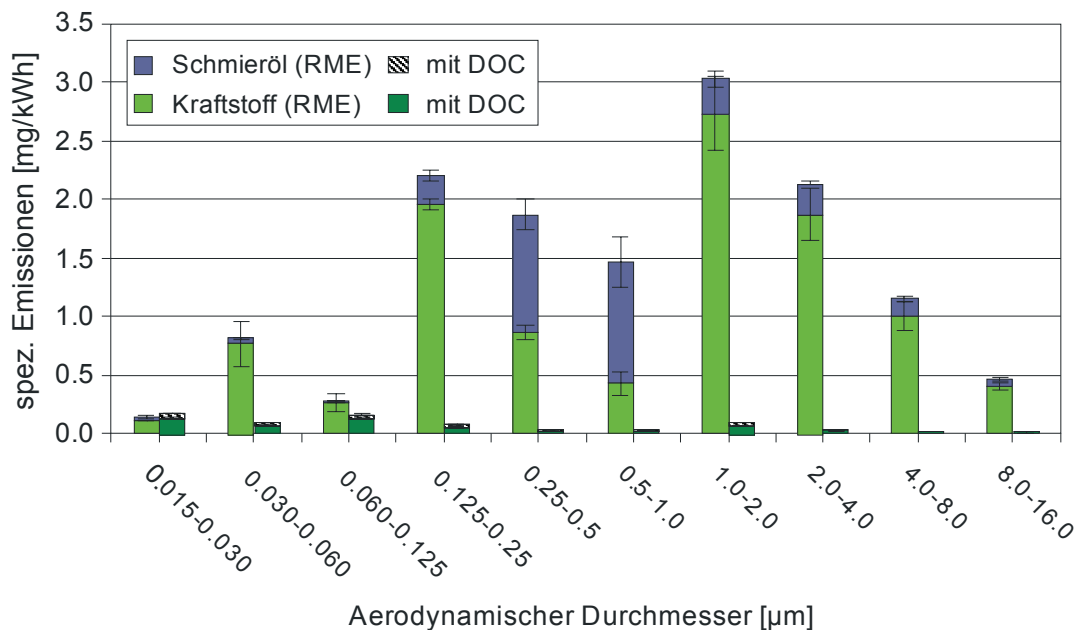


Abbildung: 7-22: Zusammensetzung der SOF in verschiedenen Größenfraktionen für RME im ESC-Test ohne und mit Oxidationskatalysator, Berner-Impaktor.

Im Partikelgrößenbereich zwischen 0,25 und 1 µm überwog der Anteil an emittiertem Schmieröl gegenüber dem Anteil an unverbranntem Kraftstoff. In den übrigen Fraktionen wurden erhöhte Anteile von 64 bis 84% an unverbranntem Kraftstoff in der SOF nachgewiesen. Ähnliche Tendenzen wurden bereits bei den Untersuchungen der Zusammensetzung des Gesamtpartikulats erhalten (s. Kapitel 7.1.6.1).

Die in den Abbildungen 7-17 und 7-20 beobachteten Abweichungen in den Masseverteilungen des Partikulats können mit den Ergebnissen für die Untersuchung der SOF erklärt werden. Wie nachgewiesen werden konnte, ist die beim Betrieb mit RME resultierende SOF hauptsächlich auf die Emission an unverbranntem Kraftstoff zurückzuführen, die die Hauptkomponente der emittierten Partikel darstellt. Aus diesem Grund kann die Erhöhung der Masse an Partikulat, die für die Größenfraktion zwischen 1 und 2 µm sowie 2 und 4 µm beobachtet wurde, auf die vorzeitige Kondensation von unverbranntem Kraftstoff aus den höheren Partikelfraktionen zurückgeführt werden. Durch die Beheizung des Berner-Impaktors vor jeder Messung sollte dies zwar verhindert werden, konnte jedoch nicht vollständig unterdrückt werden. Da beim Betrieb mit RME die organisch lösliche Fraktion gegenüber der festen unlöslichen Fraktion überwog, fand vermutlich die Kondensation zunächst an den festen Partikelkernen statt. Als jedoch die Sättigung eintrat, erfolgte vermutlich die weitere Kondensation auf den oberen Impaktorstufen.

Wie bereits bei den Untersuchungen am Gesamtpartikulat können die beim Betrieb mit RME erhöhten Emissionen an unverbranntem Kraftstoff mit der deutlich höheren Dichte

und kinematischen Viskosität sowie der erhöhten Siedelage erklärt werden. Durch die hohe Dichte von 884 kg/m^3 und die hohe kinematische Viskosität ($4,48 \text{ mm}^2/\text{s}$) gelangt mehr Kraftstoff in den Brennraum, der nicht fein genug zerstäubt wird und sich zum Teil an den Wänden der Zylinder und Kolben anlagert. Aufgrund der hohen Siedelinie verdampft der abgelagerte RME nur unvollständig. Diese drei Parameter führen, wie bereits in Kapitel 7.1.6.1 ausgeführt wurde, zu einer erhöhten Emission an unverbranntem Kraftstoff (Borman und Ragland, 1998; Eastwood, 2000; Bischof und Tuomenoja, 2003). Um den Einfluss von unverbranntem Kraftstoff an den emittierten Partikeln zu minimieren und somit auch eine weitere Minderung der Partikelemission zu erzielen, sollten zukünftige Biodiesel hinsichtlich Dichte, kinematischer Viskosität und Siedelage optimiert werden. Wie diese Optimierung zu erreichen ist, wird in Kapitel 8 ausgeführt, welches sich mit dem Design zukünftiger Kraftstoffe beschäftigt.

Aus den Ergebnissen der Partikelzusammensetzung geht hervor, dass es sich bei den beim Betrieb mit RME beobachteten Nukleationspartikeln vermutlich um Tröpfchen handelt, die größtenteils auf unverbrannten Kraftstoff zurückzuführen sind. Somit kann davon ausgegangen werden, dass die für RME bei den Messungen mit dem SMPS beobachteten Partikel im Größenbereich von 10 bis 30 nm größtenteils auf unverbrannten Kraftstoff zurückgeführt werden können. Sowohl bei den Untersuchungen der Partikelzusammensetzung am Gesamtpartikulat als auch in Abhängigkeit verschiedener Größenfraktionen wurde für RME ein Rückgang in den Massen des Partikulats nachgewiesen, der auf die Minderung der SOF zurückgeführt werden konnte.

Während beim Betrieb mit RME aufgrund der hohen Dichte und kinematischen Viskosität sowie der hohen Siedelage unverbrannter Kraftstoff mit bis zu 84% einen Großteil der emittierten Partikel ausmachte, wurden nur geringe Anteile an festen Dieselrußpartikeln nachgewiesen. Dies kann mit einem vorgezogenen Einspritzbeginn begründet werden. Aufgrund der höheren Dichte und kinematischen Viskosität von RME findet eine frühere Einspritzung von Kraftstoff in den Brennraum statt. Dadurch kommt es zu einer Verlängerung der Vorverbrennungsphase und dadurch bedingt zu einer Anhebung der Temperatur und Drücke im Brennraum, wodurch die Prozesse der Dieselrußoxidation unterstützt werden (Tat und Van Gerpen, 2000; Mollenhauer und Tschöke, 2007; Hoepke et al., 2008). Dies hat geringere Emissionen an festen Dieselrußpartikeln zur Folge. Ein weiterer Faktor der die niedrigeren Anteile an festen Dieselrußpartikeln bedingt, ist das im Vergleich zu den anderen Kraftstoffen geringere C/H-Verhältnis von RME. Aufgrund des niedrigeren C/H-Verhältnisses wird die Tendenz zur Rußbildung verringert (Curran et al., 2001; Kitamura et al., 2001; Kalligeros et al., 2003; Rakopoulos et al., 2004; Zannis et al., 2004; Hofmann et al., 2007; Myo, 2008). Dies hat zur Folge, dass keine festen Partikel in der

heißen Gasphase zur Verfügung stehen, an denen sich unverbrannter Kraftstoff und Schmieröl durch Kondensation und Adsorption während der Verdünnung und Abkühlung anlagern können. Aufgrund des Fehlens geeigneter Oberflächen für die Kondensation und Adsorption findet beim Betrieb mit RME eine homogene Nukleation statt, die in einem Anstieg der ultrafeinen Partikel im Partikelgrößenbereich zwischen 10 und 30 nm resultiert (Lüders et al., 1998). Durch den Oxidationskatalysator wurde der Anteil an unverbranntem Kraftstoff stark vermindert; dies steht in Einklang mit den nach dem Oxidationskatalysator erhaltenen Partikelgrößenverteilungen, in denen für RME keine Nukleationspartikel zu beobachten waren.

Für den Kraftstoff B5Ult ergab sich ein ähnliches Emissionsverhalten bezüglich der Partikelgrößenfraktion von 15 bis 30 nm wie für RME. In Abbildung 7-23 sind die Massenverteilungen des Partikulats für B5Ult und Ultimate dargestellt.

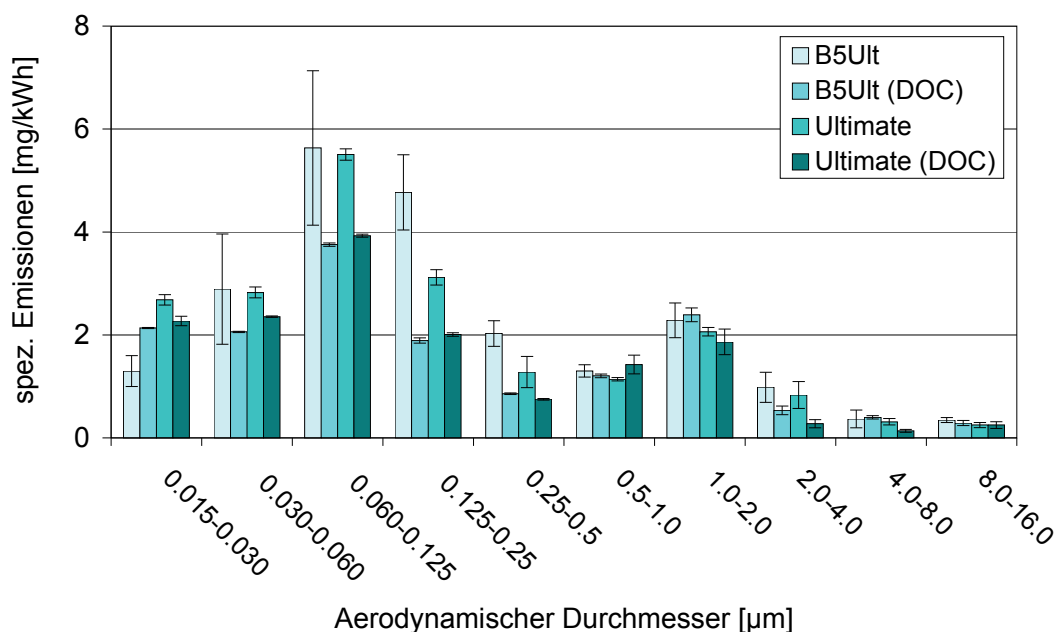


Abbildung: 7-23: Massenverteilung des Partikulats für B5Ult und Ultimate im ESC-Test ohne und mit Oxidationskatalysator, Berner-Impaktor.

Anders als für RME wurden für B5Ult und Ultimate analog zu V-Power und DK_{ref} die höchsten Emissionen an Partikulat in der Größenfraktion von 60 bis 125 nm nachgewiesen.

Der Oxidationskatalysator bewirkte für beide Kraftstoffe zum Teil signifikante Minderungen in den einzelnen Impaktorstufen. Am stärksten waren die Abnahmen der Partikelemissionen in den Partikelgrößenfraktionen von 60 bis 125 nm sowie 125 bis 250 nm ausgeprägt.

Für B5Ult wurde analog zu den Messungen mit RME nach dem Oxidationskatalysator eine Zunahme in der Masse an Partikulat in der Größenfraktion von 15 bis 30 nm beobachtet. In der Größenfraktion von 0,5 bis 1 µm konnte für Ultimate ebenfalls ein leichter Anstieg in den Emissionen beobachtet werden. Im Partikelgrößenbereich zwischen 4 und 16 µm wurde im Vergleich zu den übrigen Impaktorstufen kein Einfluss des Oxidationskatalysators festgestellt.

Abbildung 7-24 gibt die Zusammensetzung des Partikulats für B5Ult und Ultimate in den verschiedenen Partikelgrößenfraktionen wieder.

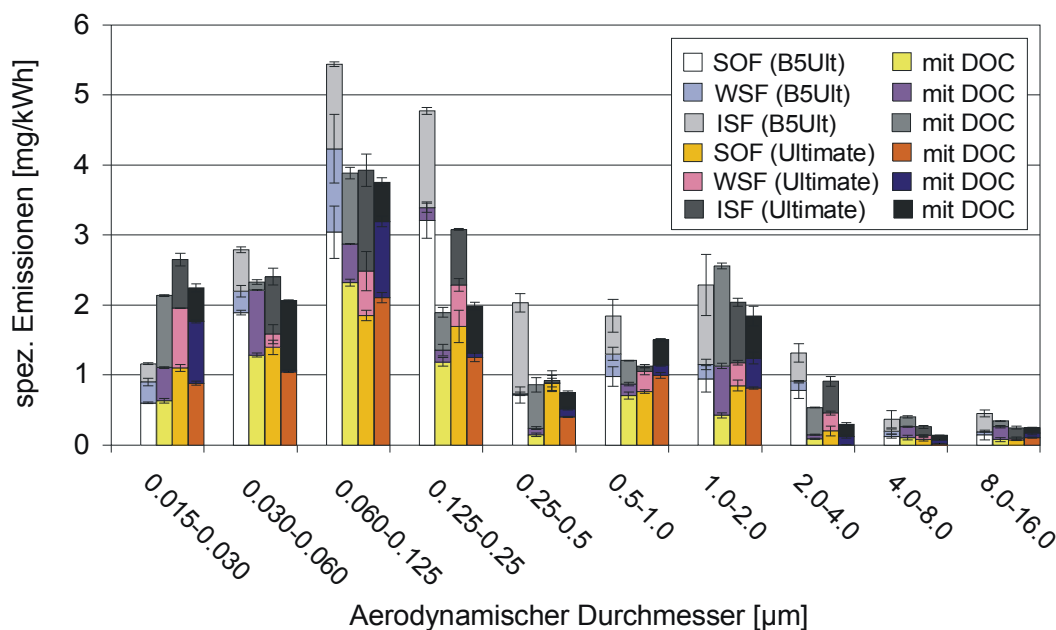


Abbildung: 7-24: Zusammensetzung des Partikulats in verschiedenen Größenfraktionen für B5Ult und Ultimate im ESC-Test ohne und mit Oxidationskatalysator, Berner-Impaktor.

Im Vergleich zu den Untersuchungen der Partikelzusammensetzung für RME wurden für beide Kraftstoffe in der Größenfraktion von 15 bis 30 nm neben der SOF auch WSF und ISF zu ähnlichen Anteilen am Partikulat nachgewiesen. Über den gesamten Messbereich konnten für B5Ult und Ultimate im Vergleich zu RME höhere Werte der WSF und der ISF nachgewiesen werden. Zu höheren Partikelfractionen hin nahm die ISF an den Partikeln einen höheren prozentualen Anteil an der Gesamtmasse ein und war ab der Partikelgrößenfraktion von 1 µm die dominierende Fraktion im untersuchten Partikulat.

Wie bereits bei den Messungen mit RME konnte auch für B5Ult ein Anstieg der ISF im Partikelgrößenbereich zwischen 15 und 30 nm nach dem Oxidationskatalysator festgestellt werden. Dieser Anstieg ist, wie bereits diskutiert wurde, auf die Umsetzung von Additiven aus dem Schmieröl am Oxidationskatalysator zurückzuführen. Des Weiteren wurden analog zu den Untersuchungen am Gesamtpartikulat in einigen Größenfraktionen

Anstiege in der WSF nachgewiesen, die aus der Konversion von NO_2 zu NO_3 an der Katalysatoroberfläche resultieren, wie in den Messungen am Gesamtpartikulat gezeigt werden konnte.

Wie bereits bei den Untersuchungen mit RME wurden durch den Oxidationskatalysator Minderungen in den Partikelfractionen erzielt, die auf der Verminderung der SOF beruhen. Für beide Kraftstoffe wurde nachgewiesen, dass sich die SOF aus bis zu 60% unverbrannten Kraftstoff zusammensetzt. In Abbildung 7-25 sind die Ergebnisse der Untersuchungen der SOF dargestellt.

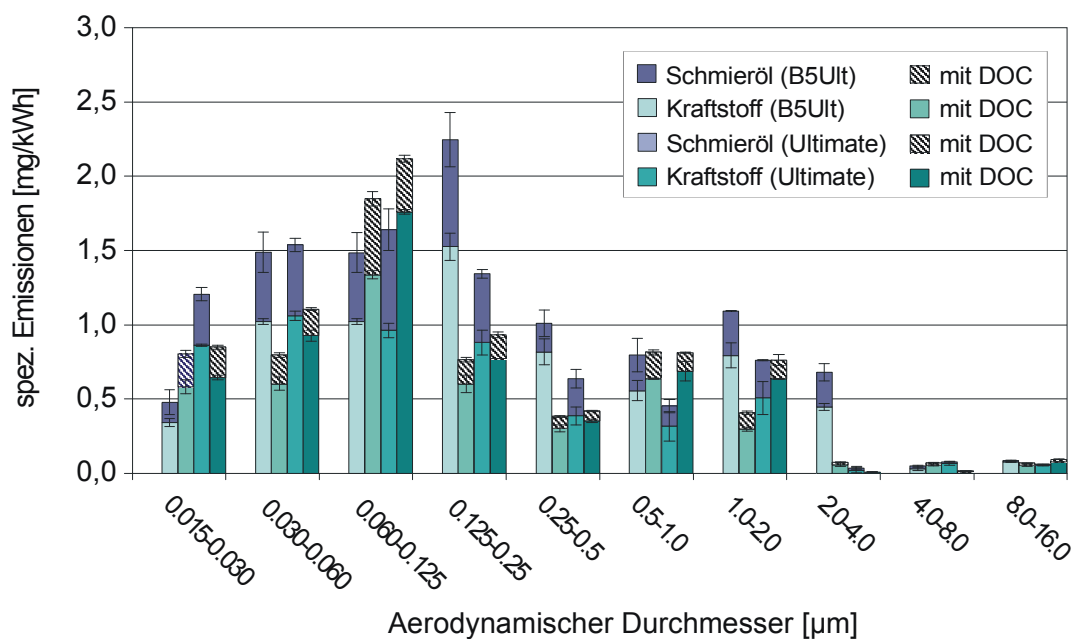


Abbildung: 7-25: Zusammensetzung der SOF in verschiedenen Größenfraktionen für B5Ult und Ultimate im ESC-Test ohne und mit Oxidationskatalysator, Berner-Impaktor.

Im Vergleich zu den Messungen mit RME wurden für B5Ult und Ultimate höhere Werte an Schmieröl in der SOF nachgewiesen. Der Anteil an Schmieröl betrug für beide Kraftstoffe 20 bis 40% an der SOF. Aus Abbildung 7-25 geht hervor, dass der Oxidationskatalysator sowohl die Anteile an unverbranntem Kraftstoff als auch die Schmierölanteile effizient vermindert hat. Zu höheren Partikelfractionen ($> 4 \mu\text{m}$) sind kaum Einflüsse des Oxidationskatalysators auf die SOF und deren Zusammensetzung festzustellen gewesen. Aufgrund der mit zunehmender Partikelgröße abnehmenden Diffusionsgeschwindigkeit nähern sich größere Moleküle der Katalysatorwand, an der die Oxidationsreaktionen stattfinden, langsamer als kleinere Partikel, wodurch die Reaktionsrate bei größeren Partikeln geringer ist im Vergleich zu kleineren Partikeln (Motorlexikon, 2007; Hinds, 1999).

Hinsichtlich der Gesamtmassen des Partikulats in Abhängigkeit verschiedener Größenklassen waren anders als bei den Messungen der Partikelmasse und den Partikelgrößen-

verteilungen keine signifikanten Unterschiede zwischen B5Ult und Ultimate beobachtet worden. Da diese Messungen aus dem verdünnten Abgas heraus erfolgt sind, ist nicht auszuschließen, dass Prozesse, wie beispielsweise Adsorptions- und Kondensationvorgänge, während der Verdünnung für die zuvor beobachteten Unterschiede verantwortlich sind. Die bei den Messungen mit dem ELPI beobachteten leicht erhöhten Partikelanzahlwerte für Partikel im Größenbereich zwischen 28 und 94 nm für B5Ult im Vergleich zu Ultimate wurden auch bei den Untersuchungen der Zusammensetzung erhalten. Diese sind auf leicht höhere Emissionen an SOF zurückzuführen, die sowohl bei den Messungen ohne als auch mit Oxidationskatalysator auftraten (Abbildung 7-24). Wie aus Abbildung 7-25 hervorgeht, ist diese auf einen höheren Anteil an unverbranntem Kraftstoff im genannten Größenbereich zurückzuführen. Hinsichtlich der Dichten und kinematischen Viskositäten wies der Kraftstoff Ultimate gegenüber dem Blend leicht niedrigere Werte auf. Durch die Beimischung von RME zu Ultimate resultiert eine leichte Erhöhung der Dichte und kinematischen Viskosität. Dies spiegelt sich in den leichten Anstiegen der Anteile an unverbranntem Kraftstoff an der SOF wider.

Signifikante Unterschiede in den Zusammensetzungen zwischen beiden Kraftstoffen konnten analog zu den Untersuchungen der Zusammensetzung am Gesamtpartikulat jedoch nicht festgestellt werden. Im Vergleich zu RME resultierten für B5Ult und Ultimate höhere Emissionen an ISF und WSF. Insbesondere zu höheren Partikeldurchmessern hin nahm der Anteil an festen Partikelbestandteilen an der Gesamtmasse des Partikulats zu.

Deutlich größere Unterschiede in den Emissionen ergaben sich für die Kraftstoffe V-Power und DK_{ref}, die sich in einigen Kraftstoffparametern wie Dichte, Schwefelgehalt und Cetanzahl deutlicher voneinander unterschieden im Vergleich zu den Kraftstoffen B5Ult und Ultimate. In Abbildung 7-26 sind die Ergebnisse der Messungen für V-Power und DK_{ref} dargestellt.

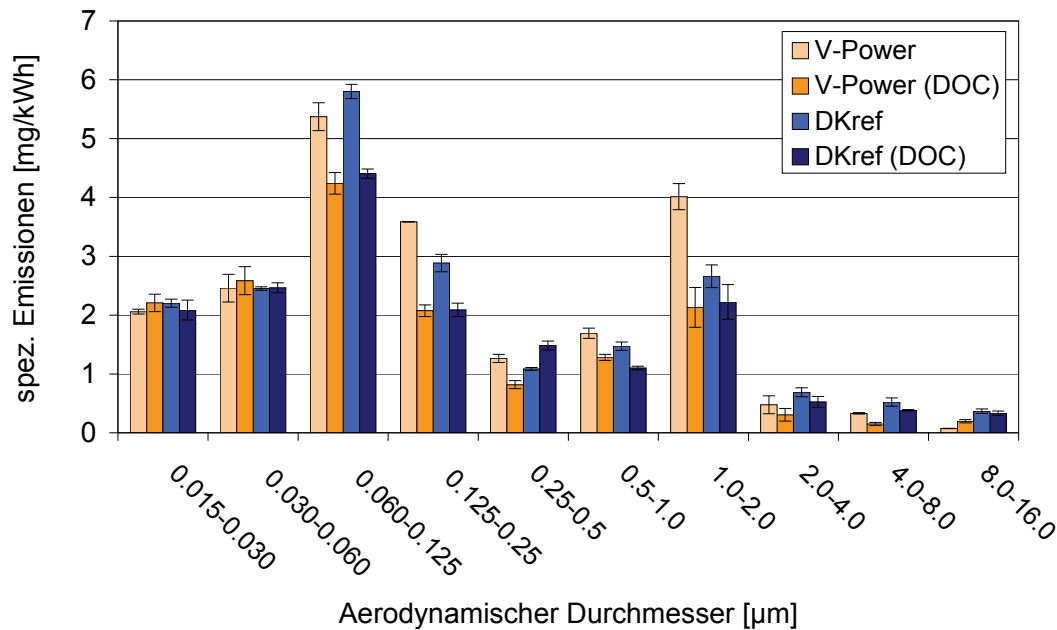


Abbildung: 7-26: Massenverteilung des Partikulats für V-Power und DK_{ref} im ESC-Test ohne und mit Oxidationskatalysator, Berner-Impaktor.

In den Massenverteilungen des Partikulats wurde in den verschiedenen Größenklassen ein ähnliches Emissionsverhalten für V-Power und DK_{ref} wie bereits bei den Messungen mit dem ELPI erhalten. Analog zu den Messungen mit B5Ult und Ultimate wurden die höchsten Partikelemissionen für die Größenfraktion von 60 bis 125 nm nachgewiesen. Während im vorderen Größenbereich kaum Unterschiede zwischen den beiden Kraftstoffen auftraten, wurden für die Impaktorstufen vier, fünf und sechs, die Partikel mit aerodynamischen Durchmessern von 0,125 bis 1 μm klassieren, leicht erhöhte Massen an Partikulat für V-Power gegenüber DK_{ref} gemessen.

Durch den Einsatz des Oxidationskatalysators wurden leichte Minderungen in den Emissionen an Partikulat beobachtet. Jedoch hatte der Oxidationskatalysator für V-Power auch einen gegenläufigen Trend zur Folge. Signifikante Unterschiede konnten aufgrund der Fehlerbalken zwischen den beiden Kraftstoffen nicht festgestellt werden. Allerdings wurden wie bereits bei den Messungen mit dem SMPS im vorderen Größenbereich von 15 bis 60 nm beim Betrieb mit dem Oxidationskatalysator leichte Erhöhungen in den Partikelemissionen beobachtet. Für DK_{ref} blieb dieser Anstieg nach dem Oxidationskatalysator jedoch aus. Der beobachtete Anstieg der Massen an Partikulat von 5% ist auf eine Zunahme in den wasserlöslichen Partikelbestandteilen zurückzuführen, wie aus Abbildung 7-27 hervorgeht.

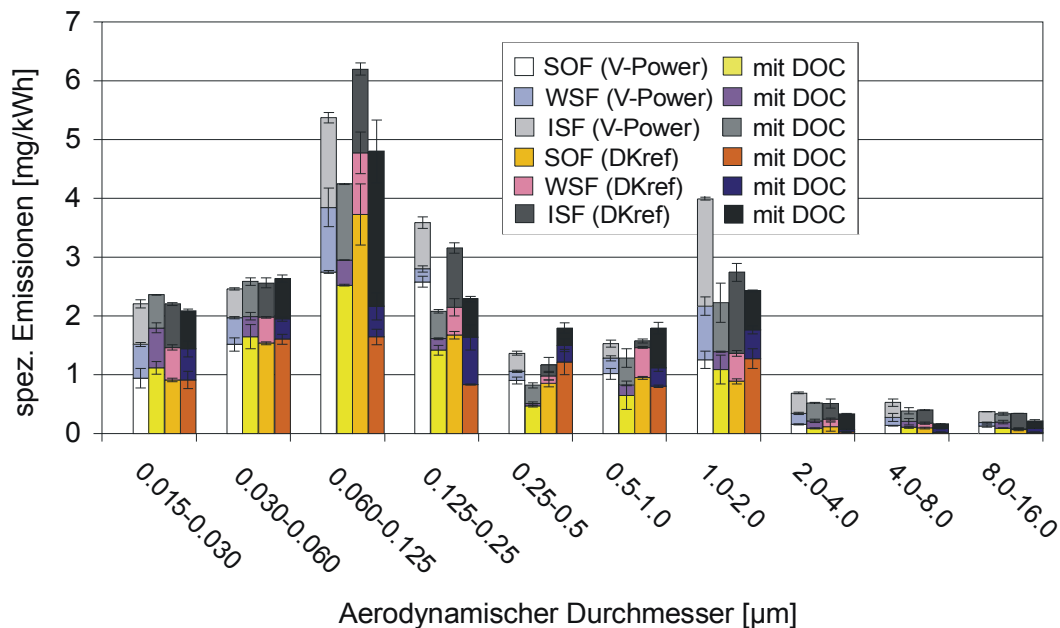


Abbildung: 7-27: Zusammensetzung des Partikulats in verschiedenen Größenfraktionen für V-Power und DK_{ref} im ESC-Test ohne und mit Oxidationskatalysator, Berner-Impaktor.

Wie bereits bei den Kraftstoffen B5Ult und Ultimate sind höhere Anteile der ISF an der Partikelmasse im Vergleich zu RME nachgewiesen worden. Insbesondere zu höheren Partikelgrößen hin überwog der Anteil der ISF gegenüber der SOF und WSF und dominiert mit 63% die Partikelzusammensetzung ab dem Partikelgrößenbereich von 2 bis 4 μm. Analog zu den Untersuchungen am Gesamtpartikulat wurde auch bei den Messungen an einzelnen Partikelgrößenfraktionen nach dem Oxidationskatalysator ein Anstieg der WSF verzeichnet.

Im Hinblick auf die Ergebnisse am Gesamtpartikulat kann davon ausgegangen werden, dass die hier verzeichnete Zunahme der WSF beim Betrieb mit V-Power analog zu den Ergebnissen in Kapitel 7.1.6.1 auf einen Anstieg in den Sulfat- und Nitratkonzentrationen zurückzuführen ist. Aus der aktuellen Literatur ist bekannt, dass beim Betrieb mit einem Oxidationskatalysator die Konversion von SO₂ zu SO₃ stattfindet, die zu einem Anstieg der Anzahl an Nukleationspartikeln im Partikelgrößenbereich zwischen 10 und 50 nm führt, während die Anzahl größere Partikel nicht beeinflusst wird (Rönkkö et al., 2006; Schneider et al., 2006).

Damit können die in den Messungen mit dem SMPS nach dem Oxidationskatalysator beobachteten Nukleationspartikel im Größenbereich zwischen 10 und 20 nm mit dem Schwefelgehalt korreliert werden. Es konnte nachgewiesen werden, dass auch für Kraftstoffe die Schwefelgehalte von 8 ppm aufweisen und folglich als schwefelfrei gelten, Nukleationspartikel beim Betrieb mit einem Oxidationskatalysator resultieren können. Da die

Zunahme der Sulfatkonzentration für die restlichen Kraftstoffe ausblieb und auch in den SMPS-Messungen, mit Ausnahme von DK_{ref} , keine Zunahme der Nukleationspartikel nach dem Oxidationskatalysator zu beobachten war, sollten die Schwefelgehalte für zukünftige Kraftstoffe weiter abgesenkt werden. Dabei sollten Schwefelgehalte kleiner 2 ppm angestrebt werden, da für diese Konzentrationen keine Nukleationspartikel in den durchgeführten Untersuchungen nachgewiesen wurden.

Beim Betrieb mit DK_{ref} wurden im Vergleich zu V-Power keine Anstiege in den Partikelemissionen im vorderen Größenbereich nach dem Oxidationskatalysator beobachtet. Allerdings wurden in einigen Partikelfractionen Anstiege in den Werten der ISF festgestellt, die bereits in den Untersuchungen am Gesamtpartikulat auftraten und auf die Oxidation von metallischen Additiven des Schmieröls an der Katalysatoroberfläche zurückzuführen sind (Liu et al., 2002; Jung et al., 2003; Uner et al., 2005). Die beobachteten Zunahmen in der ISF hatte jedoch keine Auswirkung auf die Massen des Partikulats, da gleichzeitig mit dem Anstieg der ISF eine Minderung in der SOF einherging. Wie bereits bei den Untersuchungen der Kraftstoffe B5Ult und Ultimate konnte die SOF zum Großteil auf die Emission an unverbranntem Kraftstoff zurückgeführt werden (Abbildung 7-28).

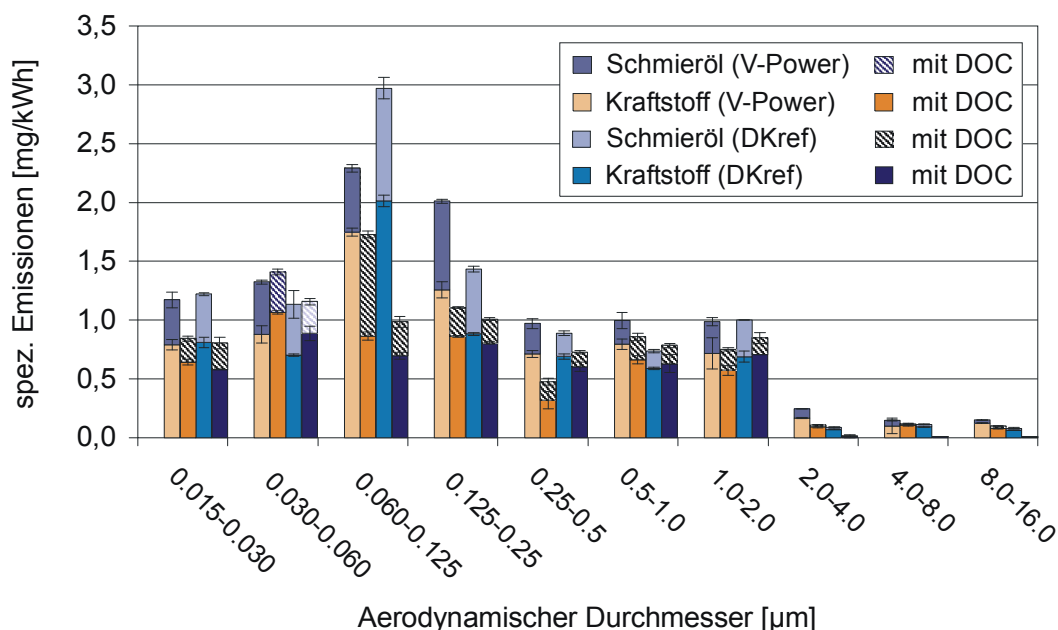


Abbildung: 7-28: Zusammensetzung der SOF in verschiedenen Größenfraktionen für V-Power und DK_{ref} im ESC-Test ohne und mit Oxidationskatalysator, Berner-Impaktor.

Im Partikelgrößenbereich zwischen 15 nm und 125 nm waren keine signifikanten Unterschiede in den Anteilen von unverbranntem Kraftstoff und Schmieröl an der SOF für die Kraftstoffe V-Power und DK_{ref} festzustellen. Für Partikel größer 125 nm wurden beim Betrieb mit V-Power leicht höhere Emissionen an unverbranntem Kraftstoff nachgewiesen.

Der Einsatz des Oxidationskatalysators bewirkte einen Rückgang der SOF, der auf die Verminderung von unverbranntem Kraftstoff und Schmieröl zurückgeführt werden konnte. Das hier beobachtete Emissionsverhalten wurde für beide Kraftstoffe bereits in den Untersuchungen der Zusammensetzung am Gesamtpartikulat nachgewiesen und konnte direkt mit den Dichten, kinematischen Viskositäten und Siedeverläufen der Kraftstoffe korreliert werden. V-Power weist eine im Vergleich zu DK_{ref} höhere Dichte und kinematische Viskosität auf, dies hat – wie bereits in Kapitel 7.1.6.1 diskutiert wurde – erhöhte Emissionen an unverbranntem Kraftstoff zur Folge, die zu einem Anstieg in den Partikulatmassen führen können. Durch den Oxidationskatalysator wurden leichte Rückgänge in den Partikulatmassen erzielt, die durch die Minderung der Anteile an unverbranntem Kraftstoff und Schmieröl erreicht wurden.

Zusammenfassend konnte durch den Einsatz eines Oxidationskatalysators für die fünf untersuchten Kraftstoffe eine Reduktion in der Partikelemission nachgewiesen werden. In Abhängigkeit vom eingesetzten Kraftstoff war diese Reduktion stark ausgeprägt, wie für RME bei dem eine Reduktion von 30% nachgewiesen wurde, oder etwas schwächer wie beispielsweise für die Kraftstoffe B5Ult, Ultimate, V-Power und DK_{ref} . Zum Teil konnten nach dem Oxidationskatalysator auch gegenläufige Trends in einzelnen Partikelgrößenfraktionen beobachtet werden und es kam zu einem Anstieg der Emissionen. So wurde analog zu den Messungen mit dem SMPS beim Betrieb mit V-Power nach dem Oxidationskatalysator ein Anstieg im Größenbereich zwischen 15 und 60 nm nachgewiesen, der aus dem Anstieg der wasserlöslichen Partikelfraktion resultiert. Wie aus den Ergebnissen hinsichtlich der Zusammensetzung des Gesamtpartikulats hervorgeht, wurden nach dem Oxidationskatalysator Zunahmen in den Nitrat- sowie den Sulfatkonzentrationen nachgewiesen. Aus verschiedenen Studien ist bekannt, dass die Konversion von SO_2 zu SO_3 an der Katalysatoroberfläche zu einem Anstieg der Anzahl an Nukleationspartikeln im Partikelgrößenbereich zwischen 10 und 50 nm führt, während die Konversion von NO_2 zu NO_3 keinen Einfluss auf die Nukleationspartikel hat (Rönkkö et al., 2006; Schneider et al., 2006). Da V-Power einen um Faktor acht höheren Schwefelgehalt aufweist als die anderen Kraftstoffe resultieren, wie in den Untersuchungen zur Zusammensetzung des Gesamtpartikulats nachgewiesen wurde, höhere Sulfatkonzentrationen an den Partikeln, die durch die Konversion von SO_2 zu SO_3 an der Katalysatoroberfläche weiter ansteigen. Somit sind die in den Messungen mit dem SMPS beobachteten Nukleationspartikel auf den im Vergleich zu den übrigen Kraftstoffen höheren Schwefelgehalt zurückzuführen. Aufgrund der zunehmenden Verschärfung der Abgasgrenzwerte kommen Oxidationskatalysatoren in Kombination mit anderen Abgasnachbehandlungssystemen wie Dieselpartikelfiltern vermehrt zum Einsatz.

Im Rahmen dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass die Verwendung eines Oxidationskatalysators auch für Kraftstoffe mit Schwefelgehalten von 8 ppm eine Bildung von Nukleationspartikeln zur Folge hat. Im Vergleich dazu blieb beim Betrieb mit Kraftstoffen mit deutlich niedrigeren Schwefelgehalten (2 ppm) dieser Anstieg aus. Um die Bildung von Nukleationspartikeln zu verhindern, sollten die Schwefelgehalte im Kraftstoff auf Werte von 2 ppm oder kleiner abgesenkt werden.

Die bei den Messungen mit dem SMPS beobachteten Zunahmen in den Partikelanzahlen im Größenbereich zwischen 10 und 12 nm konnten mit den Untersuchungen der Zusammensetzung des aus dem Rohabgas gewonnenen Partikulats nicht endgültig erklärt werden. Die beobachteten Anstiege traten lediglich bei den Messungen mit Oxidationskatalysator auf und konnten bei Temperaturen von 250°C während der Verdünnung nicht mehr nachgewiesen werden. Aus diesem Grund wurde vermutet, dass die beobachteten Partikel analog zu den beim Betrieb mit V-Power gemessenen Anstiegen auf anorganische Verbindungen zurückzuführen sind. Da die mit dem Berner-Impaktor gewonnenen Partikulate den Größenbereich zwischen 10 und 15 nm nicht mit einschlossen, war eine Aussage zur chemischen Natur dieser Partikel nicht ohne weiteres möglich. Da der Schwefelgehalt für DK_{ref} mit 1,2 ppm sehr niedrig war und auch bei den Messungen mit B5Ult, der einen Schwefelgehalt von 1,1 ppm aufwies, keine Nukleationspartikel nach dem Oxidationskatalysator beobachtet werden konnten, kann die Beteiligung von Sulfaten an den Nukleationspartikeln ausgeschlossen werden. Im Gesamtbild der durchgeführten Untersuchungen der Zusammensetzung sowohl am Gesamtpartikulat als auch in Abhängigkeit verschiedener Größenfraktionen wurde weder ein Anstieg der wasserlöslichen noch der organischen Fraktion nachgewiesen, die den Einfluss der Temperatur hätten erklären können. Aus diesem Grund ist zu vermuten, dass die mit dem SMPS nach dem Oxidationskatalysator gemessenen Anstiege der Partikelanzahlen im Größenbereich zwischen 10 und 15 nm auf die Kondensation von Wasser zurückzuführen sind.

Es konnte weiterhin gezeigt werden, dass neben den bereits bekannten Bildungsmechanismen von Nukleationspartikel in Abhängigkeit vom Schwefelgehalt im Kraftstoff weitere Prozesse stattfinden können, von denen bisher in der aktuellen Literatur noch nicht berichtet wurde. So konnten die beim Betrieb mit RME zu beobachtenden Anstiege in den Partikelanzahlen im Größenbereich zwischen 10 und 30 nm bisher nicht geklärt werden. Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen haben zur Klärung dieser Problematik beigetragen.

Für RME wurde bei den Messungen ohne Oxidationskatalysator für die SOF – die größtenteils auf unverbrannten Kraftstoff zurückgeführt werden konnte – ein Anteil von 84% an der Gesamtmasse des Partikulats nachgewiesen. In den Untersuchungen mit dem Ber-

ner-Impaktor konnte nachgewiesen werden, dass Partikel in der Größenfraktion von 15 bis 30 nm ausschließlich aus organisch flüchtigen Bestandteilen bestehen, die zu 64% auf unverbrannten Kraftstoff zurückgeführt werden konnten.

Während beim Betrieb mit RME aufgrund dessen hoher Dichte und Viskosität sowie der hohen Siedelage unverbrannter Kraftstoff einen Großteil der emittierten Partikel ausmachte, wurden in den Untersuchungen der Partikelzusammensetzung nur geringe Anteile an festen Dieselrußpartikeln nachgewiesen. Durch das Fehlen einer festen Oberfläche für die Kondensation und Adsorption kann davon ausgegangen werden, dass beim Betrieb mit RME eine homogene Nukleation von flüchtigen organischen Verbindungen statt findet, die größtenteils auf unverbrannten Kraftstoff zurückgeführt werden können. Diese homogene Nukleation resultiert in einem Anstieg der ultrafeinen Partikel im Partikelgrößenbereich zwischen 10 und 30 nm.

Sowohl bei den Untersuchungen der Partikelzusammensetzung am Gesamtpartikulat als auch in Abhängigkeit verschiedener Partikelgrößenfraktionen wurde für RME ein Rückgang in den Massen der Partikel verzeichnet, der auf die Minderung der SOF zurückgeführt werden konnte.

7.1.7 Untersuchung der Morphologie von Partikeln

Die durch Dieselrußpartikel ausgelösten Gesundheitsgefahren werden durch eine Vielzahl von Parametern bestimmt, die im Gesamtkontext betrachtet werden müssen. Neben der chemischen Zusammensetzung und der Größe der Partikel hat auch die Partikeloberflächenstruktur einen bedeutenden Einfluss auf die Wirkung von Partikeln (Mangelsdorf et al., 1999). Aus arbeitsmedizinischer Sicht scheint dabei die Oberflächenform von entscheidender Bedeutung zu sein. Für die durch die Partikel ausgelösten Wirkungen wird die chronische Entzündung - hervorgerufen durch den Kontakt der Partikel mit der Zelloberfläche - als Ursache betrachtet. Hier werden radikalische Verbindungen gebildet (O- und NO-Radikale), die zu einer oxidativen DNA-Schädigung führen und somit auch Mutationen auslösen können (Wachter, 2007).

Um folglich qualitative Aussagen bezüglich der emittierten Partikel beim Betrieb mit Biodiesel und verschiedenen Dieselmotorkraftstoffen treffen zu können, sind abschließende Untersuchungen zur Morphologie der Partikel notwendig. Die Ergebnisse sollen Erkenntnisse zur Form und Struktur der emittierten Partikel in Abhängigkeit von der Kraftstoffformulierung liefern. In Kombination mit den zuvor generierten Ergebnissen bezüglich der Partikelanzahl- und -größenverteilung sowie der chemischen Zusammensetzung des aus dem Rohabgas gewonnenen Partikulats sollen die Untersuchungen der Morphologie einen

Beitrag zur aktuellen Datenlage liefern, um damit andere Forschungsdisziplinen, z.B. Epidemiologen und Toxikologen bei der Abschätzung zu den gesundheitlichen Wirkungen von Dieselmotoremissionen zu unterstützen.

Für die Untersuchungen wurden Partikel aus dem verdünnten Abgas mit Hilfe des ELPI in verschiedenen Größenklassen fraktioniert und anschließend untersucht. Die Entnahme der zu untersuchenden Partikel erfolgte aus dem verdünnten Abgas, da die Menge an Partikeln um den Faktor 10 geringer ist und somit Überladungen der Probenträger vermieden werden konnten. Dadurch sollte erreicht werden, dass die Partikel einzeln betrachtet werden können. Die Probenahme mit dem ELPI ist bewusst gewählt worden, da in der Literatur von ähnlichen Systemen berichtet wurde, die zu aussagekräftigen Ergebnissen geführt haben. Ein mit dem ELPI vergleichbares Probenahmesystem wurde auch von Park et al. (2003 und 2004) eingesetzt. Um die Partikelmorphologie in unterschiedlichen Partikelgrößenklassen zu untersuchen, haben Park et al. einen achsstufigen Low Pressure Impactor verwendet, der mit speziellen Kupfernetzen für TEM-Untersuchungen ausgestattet wurde. Die in dieser Studie gefundenen Ergebnisse stehen in guter Übereinstimmung mit den hier erhaltenen REM-Aufnahmen, auf die im Folgenden näher eingegangen wird.

Obwohl Strukturänderungen infolge des Aufpralls von Partikeln auf den Impaktorstufen nicht ausgeschlossen werden können, ist davon auszugehen, dass die durchgeführten REM-Aufnahmen ein gutes Abbild der Partikel aus der dieselmotorischen Verbrennung liefern. Dies wird auch durch die Untersuchungen von Klingenberg et al. (1994) gestützt, die zu ähnlichen Ergebnissen mit einer sanfteren Probenahme – die diese Strukturänderungen verhindern sollte – gelangt waren.

Da in verschiedenen Studien Einflüsse sowohl der Lastzustände als auch der Partikelzusammensetzung auf das Erscheinungsbild nachgewiesen wurden, sollten die Strukturen und das Aussehen der emittierten Partikel in drei verschiedenen Betriebspunkten näher untersucht werden. Für die Untersuchungen wurden daher der Leerlaufbetrieb (BP 1), ein Betriebspunkt mit mittlerer Last (BP 5) sowie der Volllastbetrieb (BP 10) des ESC-Tests ausgewählt, da in verschiedenen Studien von Unterschieden in den Partikelstrukturen in Volllast und Leerlaufbetrieb berichtet wurde (Park et al., 2003; Park et al., 2004).

Neben dem Einfluss der Kraftstoffeigenschaften und dem Lastzustand sollte zudem die Auswirkung des Oxidationskatalysators auf die Morphologie ermittelt werden. Untersuchungen wurden sowohl an Aluminiumfolien als auch an Glasfaserfiltern durchgeführt. Alle REM-Aufnahmen sind in Anhang A.3.1 bis A.3.10 aufgeführt.

Zu Beginn der Untersuchungen wurden Aluminiumfolien als Trägermaterial verwendet. Dadurch sollten zum einen Partikel auf den einzelnen Impaktorstufen klassiert werden

und zum anderen zeitgleich die Partikelanzahlverteilung mit dem ELPI ermittelt werden. In Abbildung 7-29 sind Partikel aus der dieselmotorischen Verbrennung von RME dargestellt. Die Partikel wurden auf der Impaktorstufe sechs gesammelt und weisen Durchmesser im Partikelgrößenbereich von 386 bis 619 nm auf.

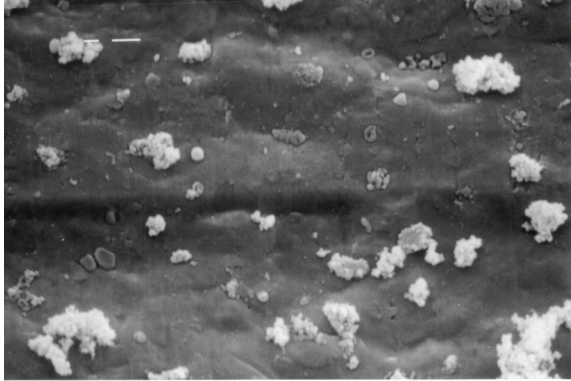


Abbildung 7-29: RME; BP10, Stufe 6, Vergrößerung 5000, ohne Oxidationskatalysator (ELPI).

Wie in Abbildung 7-29 zu erkennen ist, wurden einzelne Partikel klassiert, die eine verzweigte Agglomeratstruktur aufwiesen. Problematisch waren allerdings die Untersuchungen an den niedrigeren Impaktorstufen. Da die hier impaktierten Partikel wesentlich kleinere Durchmesser aufwiesen, waren höhere Vergrößerungen für die Beurteilung bezüglich der Struktur notwendig. Hier wurden allerdings die Grenzen der Untersuchungen an Aluminiumfolien erreicht (Abbildung 7-30).

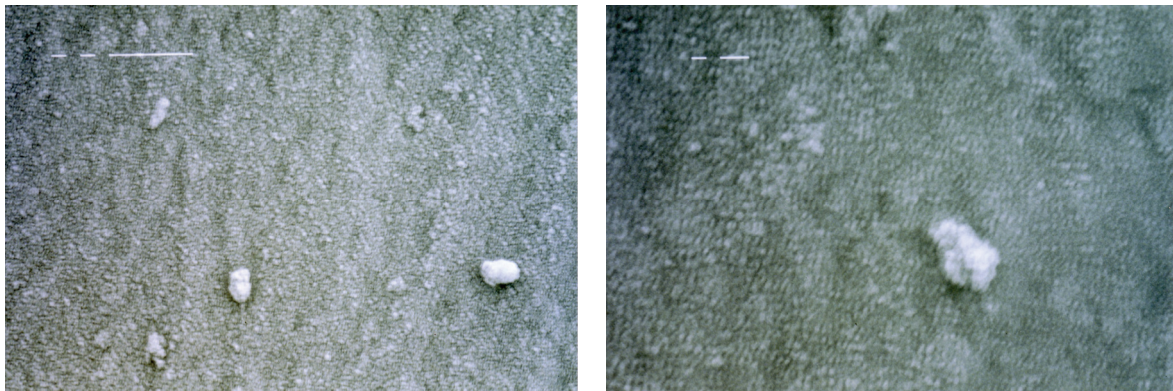


Abbildung 7-30: RME; BP 10, Stufe 2, Vergrößerung 1500 (links) und 5000 (rechts), ohne Oxidationskatalysator (ELPI).

Wie in den Aufnahmen in Abbildung 7-30 zu erkennen ist, war mit Erhöhung der Vergrößerungen zugleich eine zunehmende Unschärfe der Aufnahmen verbunden. Um diese Probleme zu umgehen, wurden die Impaktorstufen mit teflonbeschichteten Glasfaserfiltern ausgestattet. Wie erste Versuche ergeben haben, verteilen sich die Partikel räumlich an

den einzelnen Fasern. Des Weiteren traten die zuvor beobachteten Unschärfen nicht mehr auf. Als Beispiel sind in Abbildung 7-31 die REM-Aufnahmen von DK_{ref} im Betriebspunkt eins für die Impaktorstufe fünf ohne Oxidationskatalysator für zwei verschiedene Vergrößerungen dargestellt.

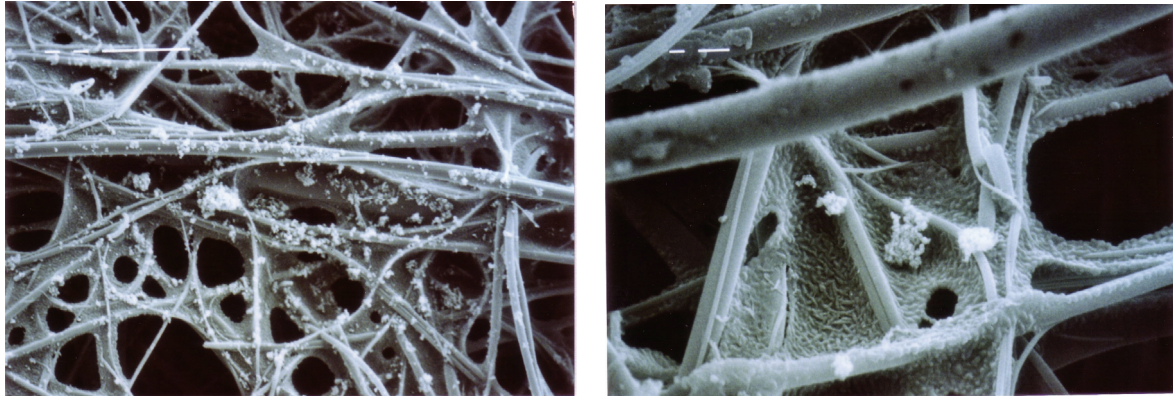


Abbildung 7-31: DK_{ref} , BP 10, Stufe 1, Vergrößerung 1500 (links) und 5000 (rechts), ohne Oxidationskatalysator (ELPI).

Aufgrund der höheren erreichbaren Vergrößerungen wurden alle weiteren Untersuchungen mit dem REM an teflonbeschichteten Glasfaserfiltern durchgeführt. Im Folgenden werden nun zunächst die Ergebnisse der Messungen in Abhängigkeit der Partikelgrößenklassen vorgestellt. Im Anschluss daran erfolgt die Darstellung und Diskussion der Einflüsse der Kraftstoffeigenschaften auf das Erscheinungsbild der emittierten Partikel. Des Weiteren wird auf die Effekte der Lastzustände und des Oxidationskatalysators auf die Partikelmorphologie näher eingegangen.

Generell konnten in Abhängigkeit von der betrachteten Partikelgrößenfraktion zwei verschiedene Erscheinungsformen beobachtet werden. In den mit dem ELPI klassierten Partikelgrößenfraktionen von 28 bis 264 nm weisen die impaktierten Partikel ein annähernd kugelförmiges und kompaktes Erscheinungsbild auf. In Abbildung 7-32 sind am Beispiel von V-Power links die REM-Aufnahme von Impaktorstufe eins - die Partikel mit Durchmessern zwischen 28 und 55 nm klassiert - und rechts die Aufnahme der Impaktorstufe vier (156-264 nm) dargestellt.

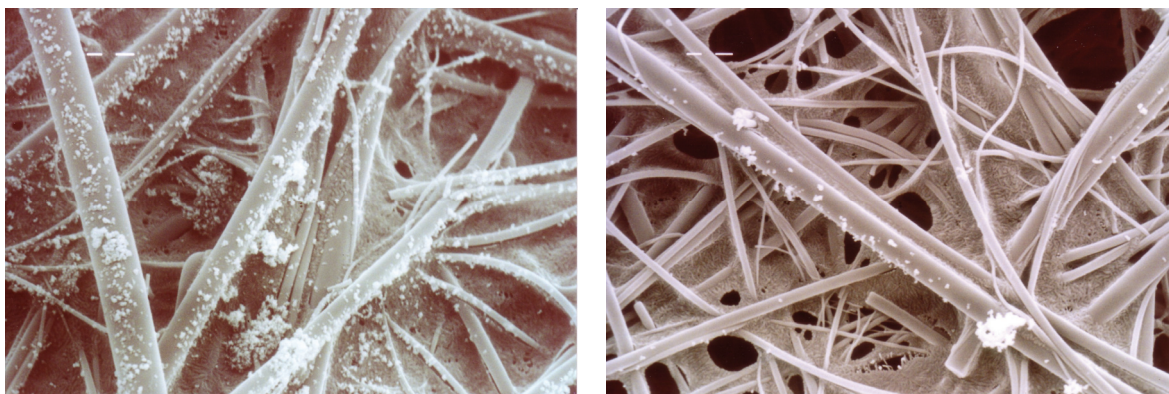


Abbildung 7-32: V-Power; BP 1, Stufe 1, Vergrößerung 3000 (links) und BP 1, Stufe 4, Vergrößerung 3000 (rechts); ohne Oxidationskatalysator (ELPI).

Für Partikel mit aerodynamischen Durchmessern größer 264 nm wurden im Vergleich dazu deutlich lockerere Strukturen beobachtet. In Abbildung 7-33 sind die REM-Aufnahmen für die Impaktorstufen fünf (264-386 nm) und sieben (619-957 nm) gegenübergestellt.

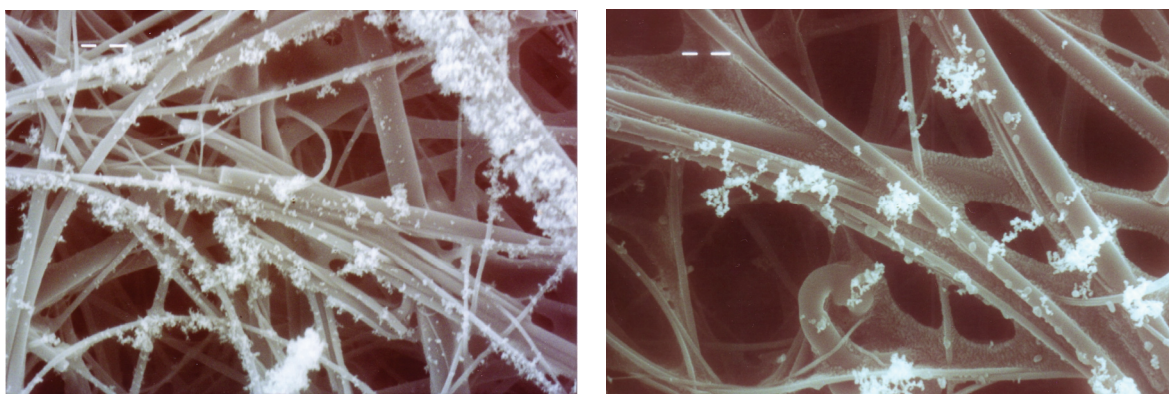


Abbildung 7-33: V-Power; BP 1, Stufe 5, Vergrößerung 3000 (links) und BP 1, Stufe 7, Vergrößerung 3000 (rechts); ohne Oxidationskatalysator (ELPI).

Im Vergleich zu den Partikeln kleiner 264 nm sind die auf den Impaktorstufen fünf bis sieben klassierten Partikel durch eine wesentlich lockerere, jedoch stark verzweigte Agglomeratstruktur charakterisiert. In den Aufnahmen der höheren Impaktorstufen waren einzelne Primärpartikel erkennbar, die sich zu größeren Agglomeratpartikeln zusammengelagert haben (Abbildung 7-33).

Von den in den verschiedenen Größenfraktionen beobachteten unterschiedlichen Morphologien der Partikel wurde auch in zahlreichen Studien berichtet (Lee und Zhu, 2004; Park et al., 2004; Trapel und Roth, 2004; Virtanen et al., 2004).

Wie aus der aktuellen Literatur bekannt ist, weisen Partikel in Abhängigkeit von der Partikelgröße unterschiedliche Erscheinungsbilder auf, die in Korrelation mit der Zusammensetzung stehen (Park et al., 2003; Lee und Zhu, 2004; Park et al., 2004; Trapel und Roth, 2004; Virtanen et al., 2004). Park et al. (2003) berichteten, dass für Partikel eine umso kompaktere Struktur beobachtet werden kann, je mehr flüchtige Substanzen sich auf der Oberfläche befinden. Es ist allerdings zu berücksichtigen, dass sich die Aussagen von Park et al. (2003) lediglich auf Hypothesen stützen, da es bisher noch nicht gelungen ist diese Annahme vollständig zu belegen. Das Problem der Beweisführung liegt darin begründet, dass beim Betrieb mit dem REM im Hochvakuum gearbeitet wird und flüchtige Substanzen somit nicht direkt untersucht werden können, da diese im Hochvakuum in die Gasphase übergehen. Da bisher die Annahmen von Park et al. (2003) nicht widerlegt wurden, werden sie im Rahmen dieser Arbeit für die Argumentationsführung zu Grunde gelegt.

Die im Rahmen dieser Arbeit gewonnenen REM-Aufnahmen stehen in Korrelation mit den in Kapitel 7.1.6.2 generierten Ergebnissen bezüglich der Zusammensetzung des Partikulats in verschiedenen Größenfraktionen. Wie in diesen Untersuchungen gezeigt werden konnte, weisen Partikel im vorderen Größenbereich zwischen 15 und 250 nm hohe Emissionen an SOF auf (~55 bis 70%), während zu größeren Partikeln hin der Anteil der unlöslichen Partikelfraktion bezogen auf die Gesamtmasse mit etwa 60% überwiegt. Eine Ausnahme bildet hierbei RME, auf dessen Einfluss bezüglich der Partikelmorphologie an späterer Stelle genauer eingegangen wird.

Aufgrund der hohen nachgewiesenen SOF-Anteile an der Gesamtmasse des Partikulats im Größenbereich zwischen 15 und 250 nm (s. Kapitel 7.1.6.2) resultierte für die auf den Impaktorstufen eins bis vier klassierten Partikel eine deutlich kompaktere Partikelstruktur. Die Zwischenräume der Partikel werden durch die flüchtigen organischen Verbindungen besetzt. Da die Untersuchungen mit dem REM im Hochvakuum stattfinden, verdampfen die flüchtigen Substanzen und die Primärpartikel lagern sich dichter zusammen. Daraus resultiert eine kompaktere Partikelstruktur in den Aufnahmen.

Mit sinkendem Anteil an flüchtigen Partikelbestandteilen wurde eine wesentlich lockerere und verzweigtere Partikelstruktur beobachtet. Diese war am stärksten für die Partikel auf der Impaktorstufe sieben (619-957 nm) ausgeprägt.

Die hier nachgewiesenen Abhängigkeiten der Struktur von der Partikelzusammensetzung sollten sich analog zu den einzelnen Partikelgrößenfraktionen auch in unterschiedlichen Erscheinungsbildern zwischen den Kraftstoffen RME und den mineralischen Dieseldieselkraftstoffen widerspiegeln. Für RME zeigten sich in den Untersuchungen der Partikelzusammensetzung die signifikantesten Unterschiede im Vergleich zu den übrigen Kraftstoffen.

Die Kraftstoffe B5Ult, Ultimate, V-Power und DK_{ref} hatten in Abhängigkeit von den Kraftstoffeigenschaften (Dichte, kinematische Viskosität und Siedelage) leicht unterschiedliche Zusammensetzung zur Folge, die sich jedoch nicht so deutlich voneinander unterschieden wie von RME.

Diese signifikanten Unterschiede in der Zusammensetzung der emittierten Partikel für RME und den vier mineralischen Dieselmotorkraftstoffen spiegelte sich auch in Unterschieden bezüglich des Erscheinungsbildes wider. Diese Unterschiede waren dabei lediglich zwischen RME und den vier mineralischen Dieselmotorkraftstoffen zu beobachten. Für die Kraftstoffe B5Ult, Ultimate, V-Power und DK_{ref} wurden ähnliche REM-Aufnahmen erhalten, die eine Unterscheidung der einzelnen vier Kraftstoffe anhand der Struktur nicht zuließen. In den Abbildungen 7-34 und 7-35 sind die REM-Aufnahmen für die Kraftstoffe B5Ult, Ultimate, V-Power und DK_{ref} jeweils für die niedrigste verwendete Impaktorstufe im Betriebspunkt eins mit vergrößerten Ausschnitten (rechts) dargestellt.

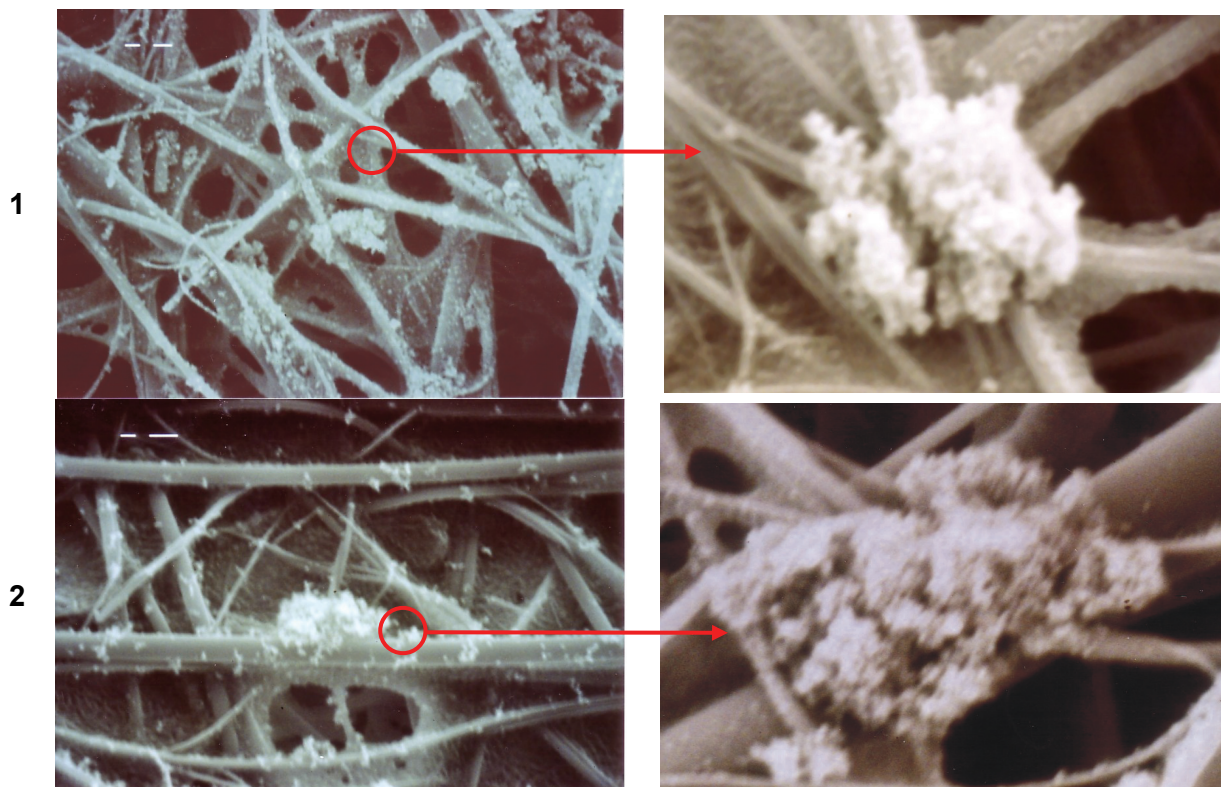


Abbildung 7-34: BP 1, Stufe 1, Vergrößerung 5000: B5Ult (1), Ultimate (2), V-Power (3) und DK_{ref} (4); ohne Oxidationskatalysator (ELPI).

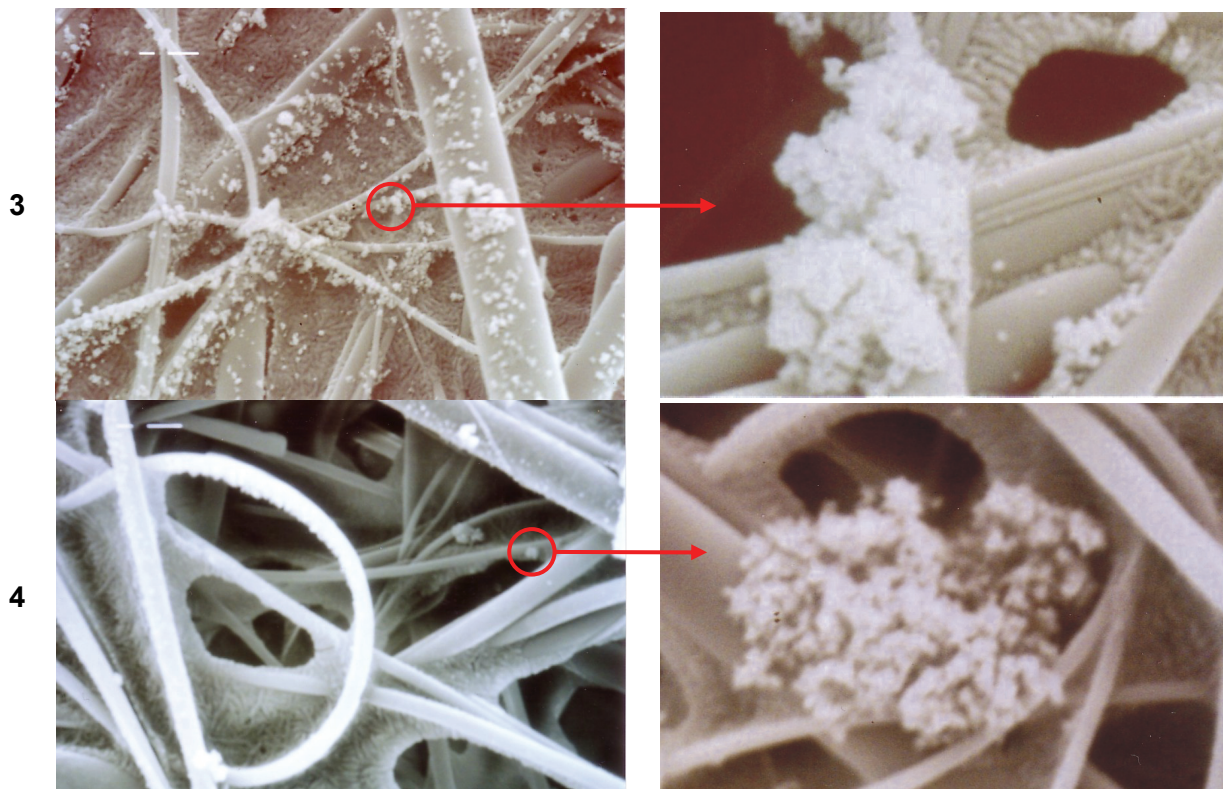


Abbildung 7-34: BP 1, Stufe 1, Vergrößerung 5000: B5Ult (1), Ultimate (2), V-Power (3) und DK_{ref} (4); ohne Oxidationskatalysator (ELPI).

Wie bereits ausgeführt wurde, konnten keine signifikanten Unterschiede in den Strukturen der beim Betrieb mit den vier mineralischen Dieselkraftstoffen emittierten Partikel beobachtet werden. Die auf der untersten Impaktorstufe eins klassierten Partikel, die aerodynamische Durchmesser zwischen 28 und 55 nm aufwiesen, waren charakterisiert durch eine kompakte annähernd kugelförmige Struktur. In den Untersuchungen der Partikelzusammensetzung konnte für alle Partikel ähnlich hohe Gehalte an SOF, WSF und ISF in dem genannten Größenbereich nachgewiesen werden. Da die einzelnen Kraftstoffe untereinander gleich hohe Werte an flüchtigen organischen Verbindungen aufwiesen, spiegelte sich dieses auch in den REM-Aufnahmen wider. Da die Struktur mit dem Anteil an flüchtigen Verbindungen korreliert, konnten keine signifikanten Unterschiede zwischen den vier mineralischen Kraftstoffen festgestellt werden (Park et al., 2003; Lee und Zhu, 2004; Park et al., 2004; Trapel und Roth, 2004; Virtanen et al., 2004).

Ähnliche Tendenzen wurden auch auf den höheren Impaktorstufen für die vier Kraftstoffe nachgewiesen (Abbildung 7-35).

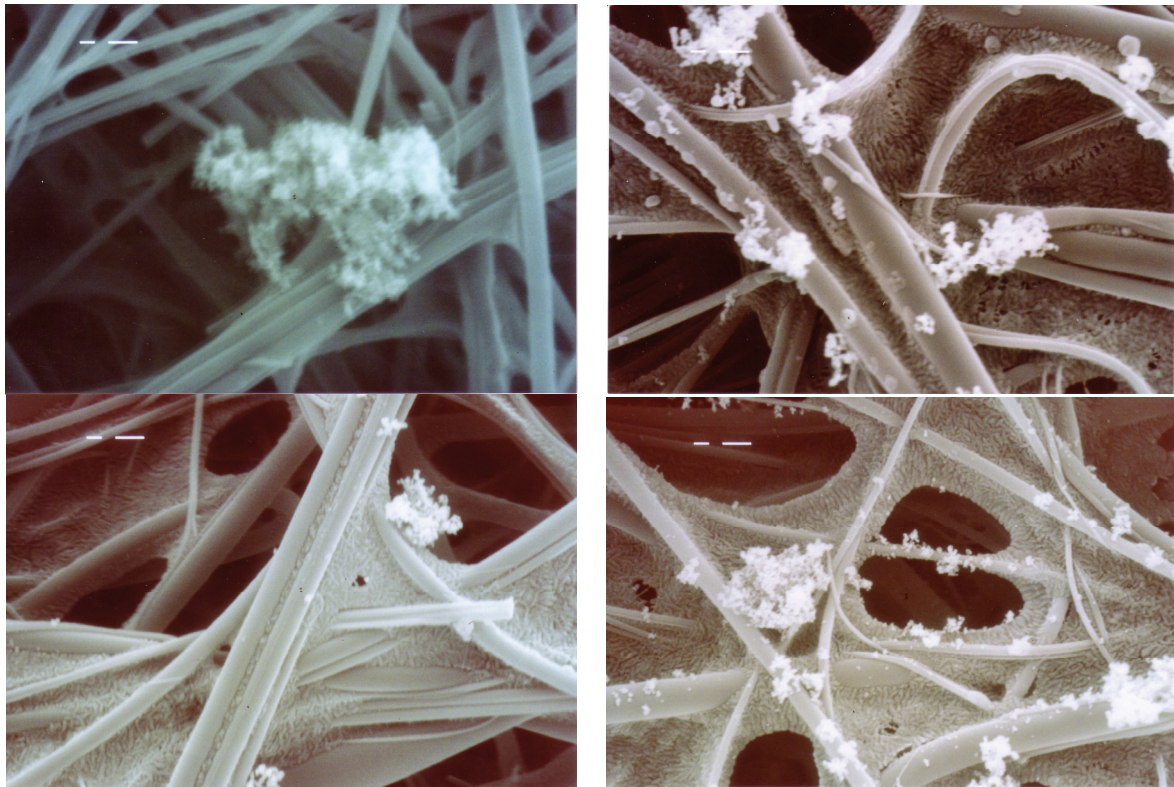


Abbildung 7-35: BP 1, Stufe 7, Vergrößerung 5000: B5Ult (links oben), Ultimate (rechts oben), V-Power (links unten) und DK_{ref} (rechts unten); ohne Oxidationskatalysator (ELPI).

Für die vier in Abbildung 7-35 dargestellten Kraftstoffe konnten untereinander keine signifikanten Unterschiede in den Partikelbeschaffenheiten festgestellt werden. In allen REM-Aufnahmen waren die in der Größenklasse von 619 bis 957 nm impaktierten Partikel durch eine lockere Struktur charakterisiert. Partikel in dieser Größenfraktion bestanden aus einem Verband aus einzelnen Primärpartikeln, die sich zu lockeren und stark verzweigten Agglomeraten zusammen gelagert haben. Wie in Kapitel 7.1.6.2 nachgewiesen werden konnte, stieg der Anteil der ISF an der Gesamtmasse des Partikulats mit zunehmendem Partikeldurchmesser an. Mit der Zunahme der festen Partikelfraktion war zudem ein Rückgang der flüchtigen Partikelfraktion verbunden. Diese Abnahme der flüchtigen Verbindungen, die die Kompaktheit der Partikel beeinflusst, ist für die lockerere Partikelstruktur auf den höheren Impaktorstufen verantwortlich (Park et al., 2003; Lee und Zhu, 2004; Park et al., 2004; Trapel und Roth, 2004; Virtanen et al., 2004).

Bei den Untersuchungen mit RME wurden weniger Partikel auf den niedrigen Impaktorstufen eins bis drei gesammelt als für die übrigen Kraftstoffe. Dies ist konform mit den Messungen der Partikelanzahlverteilung mit dem ELPI, in denen beim Betrieb mit RME geringere Partikelemissionen resultierten im Vergleich zu den anderen vier Kraftstoffen. Wie bereits zuvor ausgeführt wurde, wiesen Partikel mit Durchmessern zwischen 28 und

264 nm eine annähernd kompakte und kugelförmige Struktur auf. Im Vergleich zu den mineralischen Dieselkraftstoffen waren die beim Betrieb mit RME emittierten Partikel durch eine deutlich dichtere Partikelstruktur charakterisiert. In Abbildung 7-36 sind die REM-Aufnahmen der auf Impaktorstufe eins klassierten Partikel für die Kraftstoffe RME und DK_{ref} beim Betrieb ohne Oxidationskatalysator dargestellt.

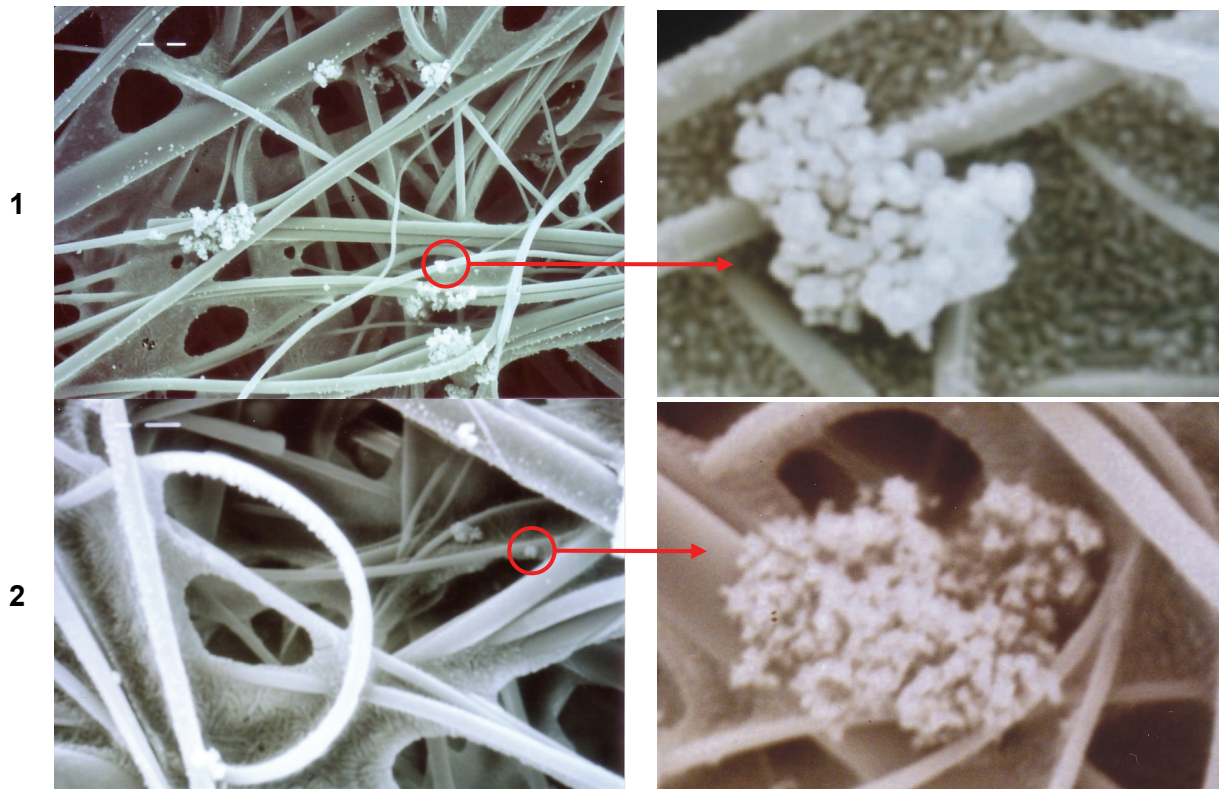


Abbildung 7-36: RME; BP 1, Stufe 1, Vergrößerung 5000 (1) und DK_{ref} , BP 1, Stufe 1, Vergrößerung 5000 (2); ohne Oxidationskatalysator (ELPI).

Wie aus Abbildung 7-36 hervorgeht werden beim Betrieb mit RME (1) deutlich dichtere und kompaktere Partikel emittiert im Vergleich zu DK_{ref} . Die REM-Aufnahmen der Partikel aus dem Betrieb mit DK_{ref} sind durch eine aufgelockerte Struktur gekennzeichnet. Diese Unterschiede in den Erscheinungsbildern sind auch aus verschiedenen Studien bekannt und stehen in Korrelation mit der in Kapitel 7.1.6.2 ermittelten Partikelzusammensetzung (Park et al., 2003; Lee und Zhu, 2004; Park et al., 2004). Dabei nimmt die Kompaktheit der Partikel mit steigendem Anteil an flüchtigen Verbindungen an der Partikeloberfläche zu (Park et al., 2003). Wie Park et al. (2003) berichteten, werden die Zwischenräume der Partikel mit flüchtigen organischen Verbindungen gefüllt. Da diese Substanzen beim Betrieb des REM verdampfen, lagern sich die Primärpartikel dichter zusammen und es resultiert eine kompakte Partikelstruktur in den Aufnahmen. Bei Partikeln die wenig flüchtige organische Verbindungen tragen, lagern sich die Primärpartikel lockerer zusammen und

es werden lockerere Partikelstrukturen, wie sie für die übrigen Dieseldieselkraftstoffe zu beobachten waren, erhalten (Park et al., 2003).

In den vorhergehenden Untersuchungen konnte nachgewiesen werden, dass die beim Betrieb mit RME emittierten Partikel zum Großteil (84%) aus SOF bestehen - die bis zu 84% aus unverbranntem Kraftstoff besteht - und nur zum geringen Teil (1%) einen festen Dieselrußkern aufweisen. Für DK_{ref} und die anderen Kraftstoffe hingegen wurde ein im Vergleich zu RME höherer Anteil an fester unlöslicher Partikelfraktion nachgewiesen. Des Weiteren wurde für die SOF im Hinblick auf die Gesamtmasse ein deutlich geringerer Anteil (30 bis 40%) an der Partikeloberfläche nachgewiesen. Aufgrund des signifikant höheren Anteils an flüchtigen Partikelbestandteilen resultieren beim Betrieb mit RME wesentlich kompaktere Partikel im Vergleich zum Betrieb mit DK_{ref} und den übrigen Kraftstoffen. Analog zu den Untersuchungen an den niedrigen Impaktorstufen wurden ähnliche Tendenzen auch auf den höheren Impaktorstufen für RME und DK_{ref} erhalten (Abbildung 7-37).

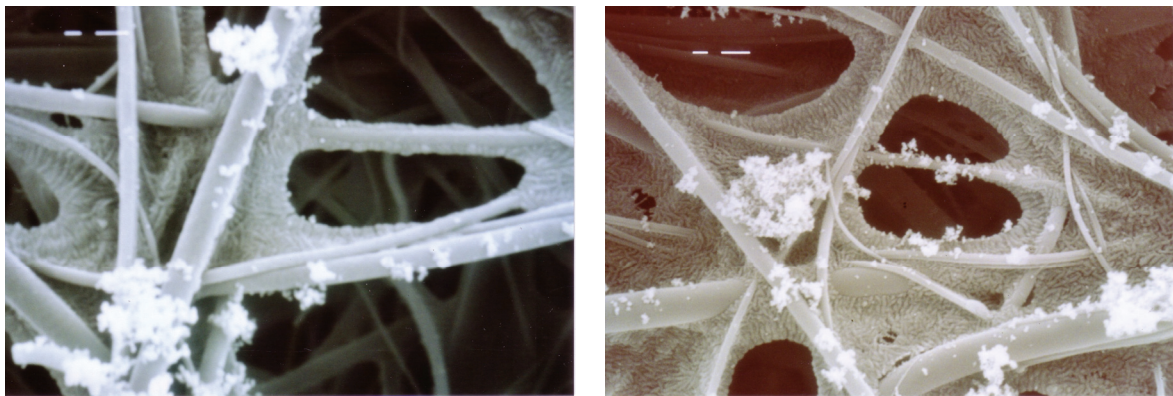


Abbildung 7-37: RME; BP 1, Stufe 7, Vergrößerung 5000 (links) und DK_{ref} , BP 1, Stufe 7, Vergrößerung 5000 (rechts); ohne Oxidationskatalysator (ELPI).

Wie bereits bei den Untersuchungen an den niedrigeren Impaktorstufen machten sich in den REM-Aufnahmen der auf höheren Impaktorstufen klassierten Partikel die Unterschiede in den chemischen Zusammensetzungen für die Kraftstoffe RME und DK_{ref} bemerkbar. Die beim Betrieb mit RME emittierten Partikel wiesen auf den höheren Impaktorstufen eine verzweigtere Struktur auf, in denen einzelne Primärpartikel zu erkennen waren, die sich zu größeren Agglomeraten zusammengeschlossen hatten. Ein ähnliches Bild konnte auch für die mineralischen Kraftstoffe beobachtet werden, hier am Beispiel von DK_{ref} gezeigt. Allerdings wurden analog zu den Untersuchungen an den unteren Impaktorstufen beim Betrieb mit RME erneut kompaktere und dichtere Partikelstrukturen erhalten im Vergleich zu den restlichen vier Kraftstoffen, die eine lockerere Struktur aufwiesen.

Bei den Untersuchungen der Zusammensetzung in Abhängigkeit verschiedener Größenfraktionen wurden ebenfalls Unterschiede zwischen RME und den mineralischen Kraftstoffen nachgewiesen. Während für die Kraftstoffe B5Ult, Ultimate, V-Power und DK_{ref} sich der Anteil an ISF in Bezug auf die Gesamtmasse erhöhte und der Anteil an SOF rückläufig war, konnte für RME ein anderes Emissionsverhalten beobachtet werden. Im Vergleich zu den übrigen Kraftstoffen wurden für RME in allen untersuchten Größenfraktionen erhöhte Anteile von SOF bezogen auf die Gesamtmasse nachgewiesen (s. Kapitel 7.1.6.2). Auch in den Größenfraktionen von 0,5 bis 1 µm wurden Anteile von 86% SOF an den Partikeln gemessen. Diese erhöhten Anteile an flüchtigen Substanzen an den Partikeloberflächen erklärten auch die in den REM-Aufnahmen beobachteten deutlich kompakteren Partikelstrukturen im Vergleich zu den anderen untersuchten Kraftstoffen.

Auch zwischen den einzelnen Betriebspunkten waren Unterschiede erkennbar, die sich auf die niedrigen Partikelgrößenfraktionen zwischen 28 und 264 nm beschränkten und am deutlichsten für RME ausgeprägt waren. In Abbildung 7-38 sind die REM-Aufnahmen für RME im Leerlauf (BP 1), Halblast (BP 5) und Volllastpunkt (BP 10) für die Impaktorstufe eins dargestellt.

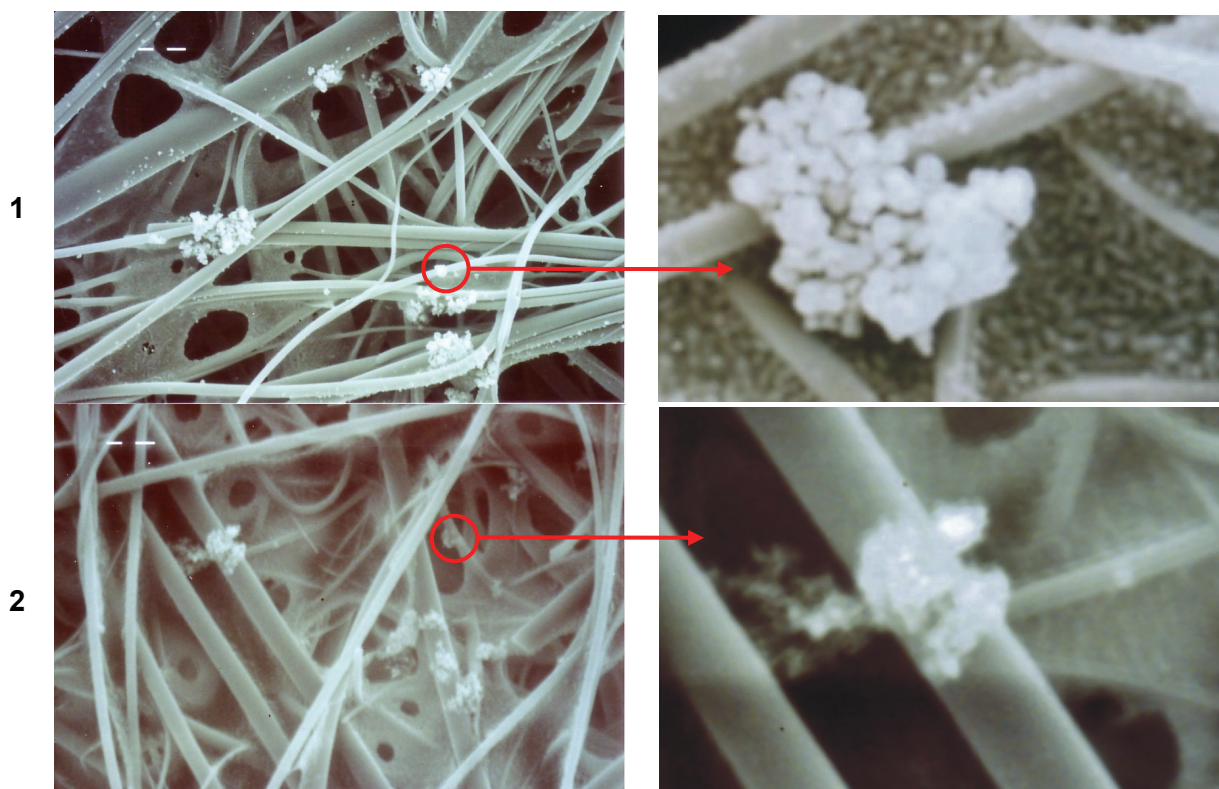


Abbildung 7-38: RME; Stufe 1, Vergrößerung 3000: BP 1 (1), BP 5 (2) und BP 10, (3); ohne Oxidationskatalysator (ELPI).

3

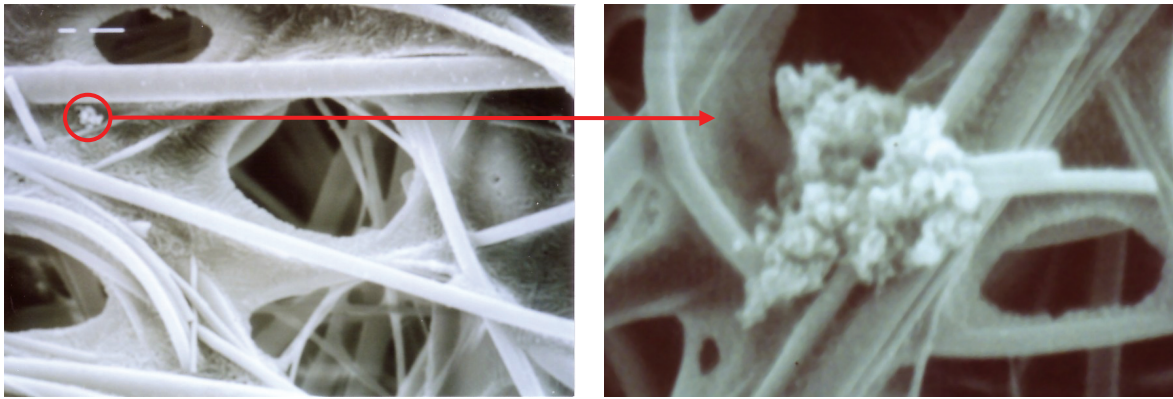


Abbildung 7-38: RME; Stufe 1, Vergrößerung 3000: BP 1 (1), BP 5 (2) und BP 10, (3); ohne Oxidationskatalysator (ELPI).

Im Vergleich zu den REM-Aufnahmen im Volllastbetrieb weisen die im Leerlaufbetrieb aufgenommenen Partikelbilder eine deutlich kompaktere Struktur auf.

In Abhängigkeit von der Last resultieren unterschiedlich hohe Emissionen an SOF und festen Partikeln. Während im Leerlaufbetrieb höhere Emissionen (60%) an SOF erfolgen, werden mit zunehmender Last höhere Emissionen (95%) an festen Dieselrußpartikeln erhalten (Majewski, 2002). Wie in Kapitel 3.2.1.2 ausgeführt wurde, steht am Anfang der Dieselrußbildung die thermische Pyrolyse (Houben, 1990). Mit zunehmender Motorlast steigt die Abgastemperatur an, dadurch sind die thermischen Pyrolysevorgänge bei hohen Lasten wahrscheinlicher und es resultieren im Volllastbetrieb höhere Emissionen an festen Dieselrußpartikeln. Im Leerlaufbetrieb hingegen wird aufgrund der niedrigeren Temperaturen (100°C) mehr unverbrannter Kraftstoff emittiert (Majewski, 2002). Aus diesem Grund weisen Partikel im Leerlaufbetrieb eine kompaktere Struktur auf, als im Volllastbetrieb. Die im Betriebspunkt fünf emittierten Partikel weisen eine ähnlich lockere Struktur auf wie die Partikel aus dem Volllastbetrieb. Dies kann damit erklärt werden, dass in diesem Lastpunkt etwa 40% niedrigere Emissionen an flüchtigen Verbindungen im Vergleich zum Leerlauf erhalten werden und aus diesem Grund die Partikel eine weniger kompakte Beschaffenheit aufweisen im Vergleich zum Leerlaufbetrieb (Majewski, 2002).

Neben dem Einfluss der Kraftstoffeigenschaften und den Testbedingungen (Motorlast) wurde zudem ein Einfluss des Oxidationskatalysators beobachtet. Wie bereits bei den zuvor durchgeführten Messungen resultierten die deutlichsten Unterschiede in den REM-Aufnahmen beim Betrieb mit RME. Nach dem Oxidationskatalysator zeigten sich ähnliche Erscheinungsbilder der Partikel für alle verwendeten Kraftstoffe. Die zuvor beobachteten Unterschiede in der Morphologie der Partikel beim Betrieb mit RME und den fossilen Kraftstoffen traten nach dem Oxidationskatalysator nicht mehr auf (Abbildung 7-39).

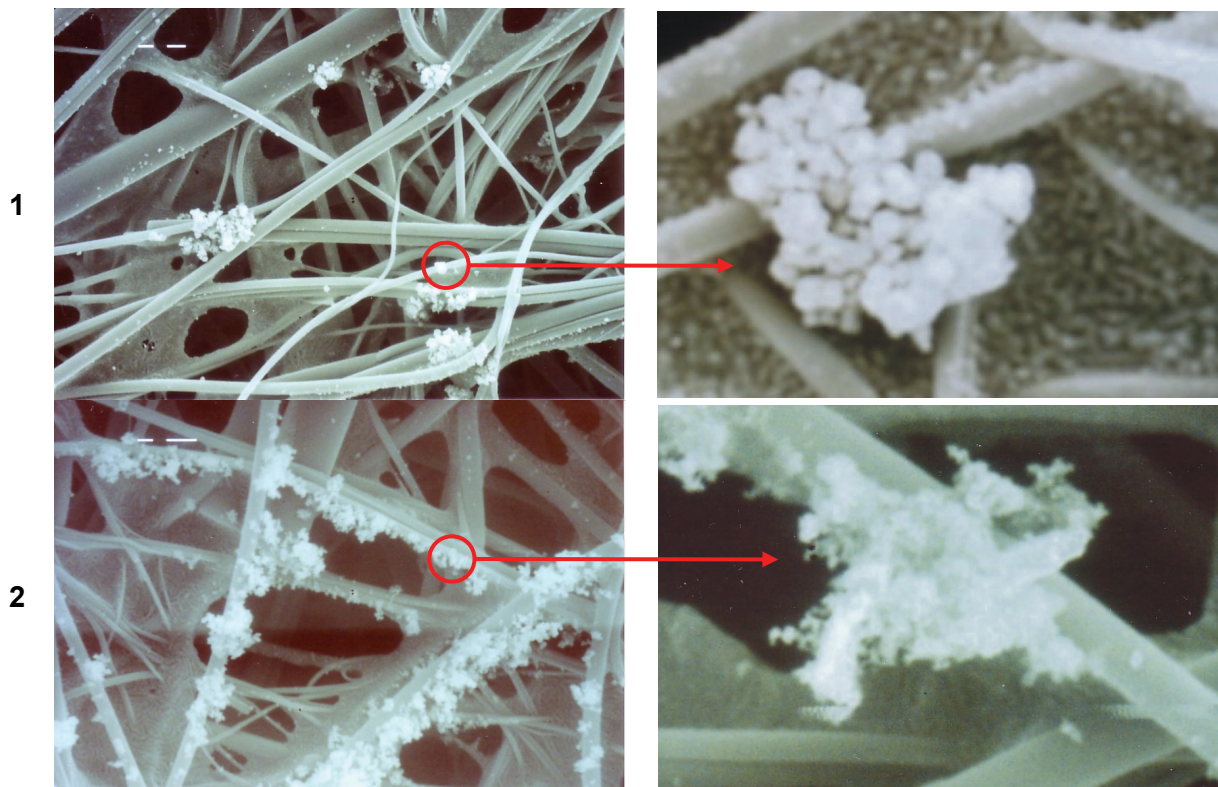


Abbildung 7-39: RME; BP 1, Stufe 1, Vergrößerung 5000: ohne Oxidationskatalysator (1) und mit Oxidationskatalysator (2); (ELPI).

In den nach dem Oxidationskatalysator erhaltenen REM-Aufnahmen (Abbildung 7-39, 2) konnten für RME wesentlich lockere Partikelstrukturen beobachtet werden im Vergleich zu den Untersuchungen ohne Oxidationskatalysator (1).

Die REM-Aufnahmen für RME ohne Oxidationskatalysator stehen erneut in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Partikelzusammensetzung. Die deutlich höheren Emissionen an unverbranntem Kraftstoff, die beim Betrieb mit RME nachgewiesen werden konnten (Kapitel 7.1.6), sind vermutlich für die kompakten Partikel verantwortlich. Diese Annahme kann zum einen mit der aktuellen Datenlage begründet werden. In verschiedenen Studien konnte nachgewiesen werden, dass Partikel eine umso kompaktere Struktur aufweisen, je mehr flüchtige Substanzen sich an der Oberfläche befinden (Park et al., 2003; Lee und Zhu, 2004; Park et al., 2004; Trapel und Roth, 2004; Virtanen et al., 2004). Zum anderen konnte dies mit den Untersuchungen der Partikelzusammensetzung in Kapitel 7.1.6 bestätigt werden. In diesen Untersuchungen wurde beim Betrieb mit RME ein signifikant höherer Anteil an organisch flüchtigen Substanzen am Partikulat nachgewiesen. Des Weiteren konnte in diesen Messungen dargestellt werden, dass durch den Oxidationskatalysator der Anteil an organisch flüchtigen Substanzen, die bis zu 84% auf den Emissionen von unverbranntem Kraftstoff beruhten, an den Partikeln deutlich verrin-

gert wurde. Somit sind die Veränderungen in der Morphologie der Partikel beim Betrieb von RME mit Oxidationskatalysator zu erklären. Da die Gehalte der SOF an den Partikeln vermindert wurden, resultierten gemäß Park et al. (2003) deutlich lockerere Partikelstrukturen (Abbildung 7-39, 2).

Die hier dargestellten Aufnahmen stehen auch in Einklang mit den elektronenmikroskopischen Untersuchungen von Franke (2002). Franke (2002) hatte in seinen Untersuchungen mit einem TEM eine sanfte Probenahme angewandt, bei der ein Teil des Abgases aus dem Abgasstrom entnommen wurde und an einem Kupfer-Netz, das als Probenträger diente, parallel zu dessen Oberfläche vorbeiströmte. Durch diese Probenahme wurde sichergestellt, dass die Partikel nicht auf das Gitter gepresst werden, und somit keinen Formveränderungen unterworfen werden. Die durchgeführten TEM-Untersuchungen haben ergeben, dass Partikel aus der motorischen Verbrennung aus einem Gemisch von Einzelpartikeln, Partikelclustern, Agglomeraten und Tröpfchen bestehen (Franke, 2002).

7.1.8 Mutagenität der organisch löslichen Partikelfraktion

Das Niveau der Mutationen ohne metabolische Aktivierung (TA98-S9) lag bei allen Kraftstoffen im Vergleich zu früheren Untersuchungen an älteren Motoren schon ohne Oxidationskatalysator deutlich niedriger (Bünger et al., 1998; Bünger et al., 2000a; Bünger et al., 2000b; Krahel et al., 2003a; Krahel et al., 2003b; Bünger et al., 2006). Durch den Einsatz des Oxidationskatalysators wurde die Zahl der Mutationen bei allen Kraftstoffen mit Ausnahme von Ultimate nochmals signifikant abgesenkt. (Abbildung 7-40).

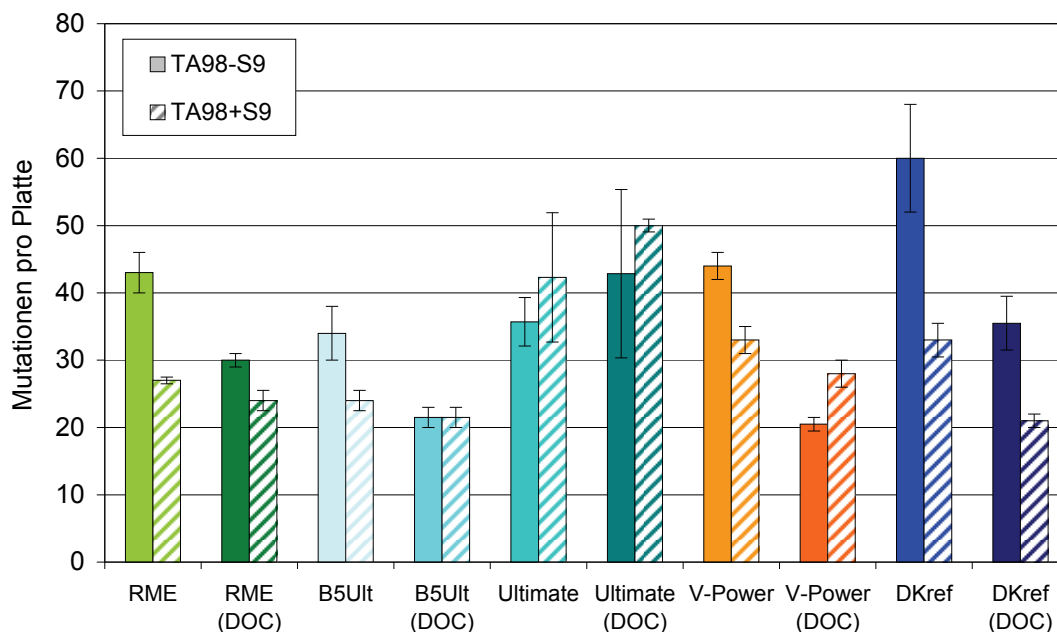


Abbildung 7-40: Einfluss von Kraftstoffen und Oxidationskatalysator auf die Mutagenität der Partikelextrakte im ESC-Test.

Auch nach metabolischer Aktivierung (TA98+S9) zeigte sich ein relativ geringer Einfluss der Kraftstoffe auf die Mutagenität der Partikelemissionen. Wie aus der Literatur bekannt ist, besteht ein Zusammenhang zwischen der Konzentration an polyzyklischen Aromaten im Kraftstoff und den daraus hervorgehenden PAK-Emissionen (Mi et al., 2000; van Basshuysen und Schäfer, 2004; Wachter, 2007). Die Gruppe der PAK stehen im Verdacht von hoher Gesundheitsrelevanz zu sein, von einigen PAK (Benzo(a)pyren, Benzofluoranthene) sind deren mutagene Wirkungen bestätigt und anerkannt.

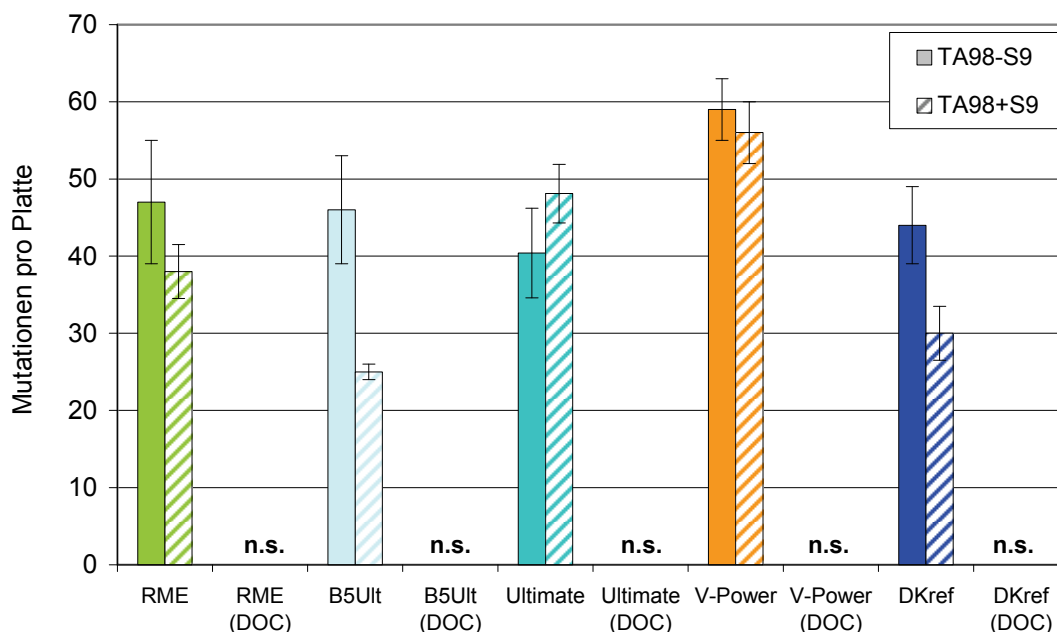
Die höchsten Mutationen wurden für DK_{ref} gemessen. Dieses Ergebnis steht in Korrelation mit dem Gehalt an polyzyklischen Aromaten im Kraftstoff, der mit 4,4 Gew.% höher lag im Vergleich zu den restlichen Kraftstoffen. Für V-Power, der einen PAK-Gehalt von 3,0 Gew.% aufwies, wurden die zweithöchsten mutagenen Wirkungen ermittelt. Die Kraftstoffe Ultimate und B5Ult hatten um einen Faktor drei niedrigere PAK-Gehalte und führten aus diesem Grund zu geringeren mutagenen Wirkungen im Vergleich zu DK_{ref} und V-Power.

Nach dem Oxidationskatalysator wurde eine weitere Minderung in den ohnehin niedrigen Mutationen beobachtet. Dieser Rückgang kann auf die Oxidation von PAK am Katalysator zurückgeführt werden. In Konkurrenz dazu findet am Oxidationskatalysator die Bildung von Nitro-PAK statt (Bünger et al., 2003b). Die Bildung dieser Nitro-PAK erfolgt an der Katalysatoroberfläche aus PAK und NO_x, die im Oxidationskatalysator vermehrt gebildet werden (Bünger et al., 2003b). Von einigen Nitro-PAK ist bekannt, dass diese erst nach

metabolischer Aktivierung eine mutagene Wirkung zeigen. So wurde für 3-Nitrobenzanthron berichtet, dass diese Verbindung nach metabolischer Aktivierung sowohl in vitro als auch in vivo bei Ratten Mutationen auslöst (Schmeiser et al., 2003).

Der Oxidationskatalysator hatte mit Ausnahme für den Kraftstoff Ultimate eine weitere Reduktion der Mutationen zur Folge. Für Ultimate wurde ein Anstieg in den Mutagenitäten nach dem Oxidationskatalysator beobachtet. Allerdings waren die Standardabweichungen bei den Messungen mit Ultimate zum Teil sehr hoch, so dass eine Interpretation erschwert wird.

Bei den Untersuchungen der Kondensate war eine sehr effektive Reduktion der mutagenen Potenz der gasförmigen Abgase auffällig. Bei Einsatz des Oxidationskatalysators war kein signifikanter Anstieg der spontanen Mutationsfrequenz mehr zu beobachten (Abbildung 7-41).



n.s. kein signifikanter Anstieg der Mutationen

Abbildung 7-41: Einfluss von Kraftstoffen und Oxidationskatalysator auf die Mutagenität der Kondensate im ESC-Test.

Das Niveau der Mutagenität war insgesamt niedrig. Durch den Oxidationskatalysator wurde die Zahl der Mutationen weiter abgesenkt. Besonders effektiv war diese Absenkung der Mutagenität bei den Kondensaten der Gasphase. Dies kann damit begründet werden, dass die Mutagene (PAK) in der Gasphase einer Oxidation durch die katalytische Oberfläche leichter zugänglich sind im Vergleich zu den partikelgebundenen Mutagenen (Tanaka et al., 2005; Katare et al., 2007; Vaaraslahti et al., 2006). In den Untersuchungen der

Kondensate auf die mutagene Wirkung wurden die höchsten Werte für V-Power erhalten. Signifikante Unterschiede zwischen den einzelnen Kraftstoffen waren jedoch nicht festzustellen. Da die Ergebnisse nahe an der Grenze eines nachweisbaren Effekts waren, ist eine Interpretation der Resultate schwierig.

Analog zu den vorangegangenen Messungen konnte gezeigt werden, dass die Kraftstoffformulierung einen Einfluss auf die von den Dieselmotoremissionen ausgehenden Wirkungen besitzt. So wurden mit zunehmenden PAK-Gehalten im Kraftstoff Anstiege in den Mutationen beobachtet. Die niedrigsten mutagenen Wirkungen der Kondensate ergaben sich dabei für den aromatenfreien Kraftstoff RME sowie für B5Ult und Ultimate, die PAK-Gehalte von 0,7 Gew.% aufwiesen. Höhere Mutagenitäten wurden hingegen für die Kraftstoffe V-Power (3 Gew.% PAK) und DK_{ref} (4,4 Gew.%) nachgewiesen. Folglich sollten zukünftige Kraftstoffe einen möglichst geringen PAK-Gehalt (≤ 1 Gew.%) besitzen, um die von den dieselmotorischen Emissionen ausgehenden negativen Gesundheitswirkungen zu verringern. Zudem können durch die Absenkung des PAK-Gehaltes die Partikelemissionen gesenkt werden, die im Zusammenhang mit dem PAK-Gehalt im Kraftstoff stehen (Mi et al., 2000; van Basshuysen und Schäfer, 2004).

7.2 MAN Motor

Jeder Kraftstoff wurde sowohl im ESC- als auch im ETC-Test mit zweifacher Wiederholung gefahren.

Wie bereits bei den Messungen am Mercedes-Benz Motor werden die Ergebnisse der gesetzlich limitierten und nicht-limitierten Abgaskomponenten getrennt betrachtet und diskutiert.

Da für die Messungen im ETC-Test kein Vollstromverdünnungstunnel zur Verfügung stand, war eine Umrechnung der gemessenen Emissionen bezogen auf die Motorenleistung nicht möglich. Die Ergebnisse der Messungen im ETC-Test sind aus diesem Grund nur in ppm als Konzentrationsangabe dargestellt, wie sie vom jeweiligen Messinstrument ausgegeben wurden.

7.2.1 Kohlenwasserstoffe (HC)

Die Ergebnisse der spezifischen Kohlenwasserstoffemissionen sind in Abbildung 7-42 dargestellt.

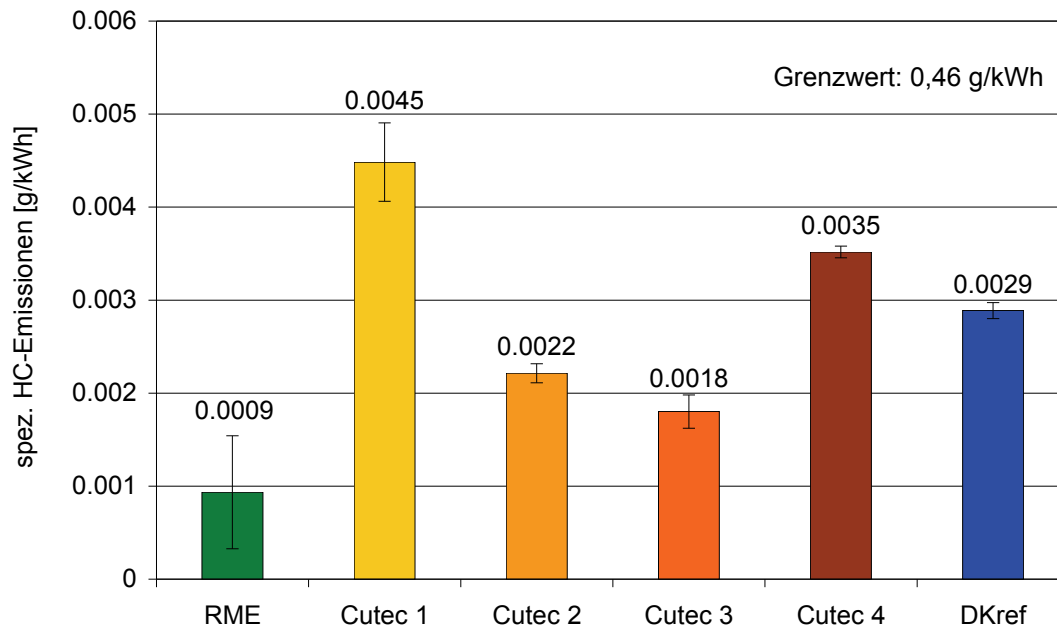


Abbildung 7-42: Vergleich der spezifischen Kohlenwasserstoffemissionen im ESC-Test.

Der Euro IV-Grenzwert von 0,46 g/kWh wurde von allen sechs untersuchten Kraftstoffen deutlich unterschritten.

Die niedrigsten Emissionen wurden für RME beobachtet. Die verschiedenen Cutec-Kraftstoffe zeigten untereinander ein unterschiedliches Emissionsverhalten. So wurden die höchsten Kohlenwasserstoffemissionen für Cutec 1 gemessen. Im Vergleich dazu resultierten für Cutec 3 die niedrigsten Emissionen. Cutec 4 wies ähnlich hohe Kohlenwasserstoffemissionen auf wie DK_{ref} .

Gegenüber den übrigen Cutec-Kraftstoffen zeichnet sich Cutec 3 durch einen höheren Paraffingehalt im Bereich C_{16} bis C_{22} aus. Cutec 4 hingegen setzt sich aus einem geringen Anteil an Paraffinen zusammen, weist jedoch einen höheren Olefingehalt auf als Cutec 1, 2 und 3.

Die Emissionen an Kohlenwasserstoffen werden größtenteils durch die Cetanzahlen des Kraftstoffs beeinflusst (Martin et al., 1997; Gerini und Montagne, 1997). Hohe Cetanzahlen führen zu einem verkürzten Zündverzug, somit werden geringere Mengen an Kraftstoff in der Vorverbrennungsphase verbrannt. Dadurch werden Inhomogenitäten im Kraftstoff-

Luft-Gemisch reduziert und eine vollständigere Verbrennung erzielt, wodurch die HC-Emissionen sinken (Schaberg et al., 2002).

Der Mineralölwirtschaftsverband e.V. berichtete in seiner 2000 erschienen Veröffentlichung „Kraftstoffe der Zukunft“ von einem Zusammenhang zwischen dem Paraffingehalt und der Cetanzahl von Dieselmotorkraftstoffen. So resultiert ein hoher Paraffingehalt im Kraftstoff in einer hohen Cetanzahl. Für die verwendeten Kraftstoffe ergibt sich somit folgende Abstufung hinsichtlich der Cetanzahlen und den daraus resultierenden HC-Emissionen:

Cetanzahl: $DK_{ref} (53,2) < Cutec\ 4 (54,3) < RME (54,5) < Cutec\ 1 (58,1) < Cutec\ 2 (61,1) < Cutec\ 3 (62,0)$

HC-Emission: $RME < Cutec\ 3 < Cutec\ 2 < DK_{ref} < Cutec\ 4 < Cutec\ 1$

Damit lassen sich die beobachteten Emissionstrends, die in den ESC-Tests am MAN Motor für die verschiedenen Kraftstoffdesigns gefunden wurden, erklären. Cutec 3, der einen hohen Gehalt an Paraffinen im Bereich von C_{16} bis C_{22} aufweist, zeichnete sich durch die höchste Cetanzahl aus. Daraus resultieren Verbesserungen in der Verbrennung und somit werden niedrigere HC-Emissionen erhalten. Die höchsten Emissionen an Kohlenwasserstoffen wurden für die Kraftstoffe Cutec 1 sowie DK_{ref} gemessen. Beide Kraftstoffe weisen ähnlich hohe Cetanzahlen auf, wodurch eine unvollständige Verbrennung resultiert und somit auch höhere HC-Emissionen. Allerdings wären in Abhängigkeit von der Cetanzahl in Bezug auf die vier synthetischen Kraftstoffe die höchsten HC-Emissionen für Cutec 4 zu erwarten gewesen. Hier werden bessere Übereinstimmungen gefunden, wenn neben der Cetanzahl zusätzlich der Cetanindex der Kraftstoffe mit herangezogen wird, der eine weitere Kenngröße für die Zündwilligkeit darstellt.

Cetanindex: $DK_{ref} (n.b.) < Cutec\ 4 (65,5) < Cutec\ 1 (67,8) < Cutec\ 2 (68,8) < Cutec\ 3 (71,1) < RME (n.b.)$

Im Gegensatz zur Cetanzahl, die experimentell bestimmt wird, erfolgt die Ermittlung des Cetanindex rechnerisch. Dabei werden die Dichte und der Siedeverlauf des Kraftstoffs mit berücksichtigt (Mollenhauer und Tschöke, 2007). Beide Parameter haben, wie bereits zuvor ausgeführt wurde, einen unmittelbaren Einfluss auf das Injektions- und Brennverhalten. Je höher der Cetanindex eines Kraftstoffs ist, desto besser ist die Verbrennung. Da der Kraftstoff Cutec 4 mit 65,5 den im Vergleich zu den übrigen Cutec-Kraftstoffen niedrigsten Cetanindex aufweist, resultieren höhere HC-Emissionen aufgrund einer schlechteren Zündwilligkeit (Mollenhauer und Tschöke, 2007).

Der Kraftstoff RME weist ähnlich niedrige Cetanzahlen auf wie Cutec 4 und DK_{ref} , kann diesen Nachteil jedoch durch eine längere Verbrennungsphase aufgrund einer früheren

Einspritzung sowie das im Vergleich zu den übrigen Kraftstoffen niedrigere C/H-Verhältnis ausgleichen.

Bedingt durch die höhere Dichte sowie kinematische Viskosität von RME findet ein vorgezogener Einspritzbeginn statt. Daraus resultiert eine Verlängerung der Vorverbrennungsphase, wodurch eine Anhebung der Temperatur und Drücke im Brennraum erreicht wird (Tat und Van Gerpen, 2000). Dies hat, wie in Kapitel 3.1 beschrieben wurde, eine Absenkung der HC-Emissionen aufgrund einer besseren und längeren Oxidationsphase zur Folge (Mollenhauer und Tschöke, 2007; Hoepke et al., 2008).

Des Weiteren werden Vorgänge während der Verbrennung und somit auch die Emissionen durch das Kohlenstoff- zu Wasserstoff-Verhältnis (C/H-Verhältnis) im Kraftstoff beeinflusst. Je geringer das C/H-Verhältnis eines Kraftstoffs ist, desto niedriger sind die aus der Verbrennung resultierenden HC-Emissionen (Pabst et al., 2007). Für RME liegt das C/H-Verhältnis allgemein bei 78/12, hinzu kommen noch 10 Gew.% Sauerstoff. Aufgrund der 10 Gew.% Sauerstoff resultiert für RME ein, bezogen auf den Kraftstoff, niedriger Kohlenstoffanteil. Bei mineralischem Diesekraftstoff liegt ein im Vergleich zu RME höherer Kohlenstoffanteil im Kraftstoff vor (87/13) (Myo, 2008).

Ein anderes Emissionsverhalten ergab sich im Hinblick auf die Gesamtkohlenwasserstoffe im ETC-Test. Die Konzentrationen waren für alle Kraftstoffe sehr gering (Abbildung 7-43).

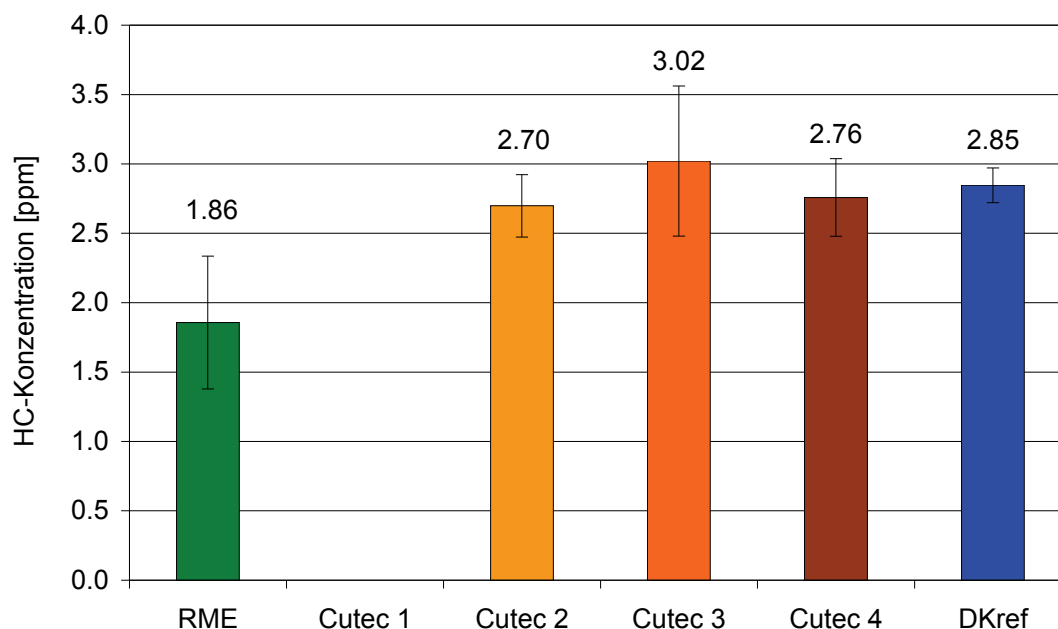


Abbildung 7-43: Vergleich der Kohlenwasserstoffkonzentrationen im ETC-Test.

Bei den Messungen mit dem Kraftstoff Cutec 1 konnte aufgrund von Problemen bei der Datenerfassung keine Durchschnittskonzentration ermittelt werden. Die drei übrigen Cu-

tec-Kraftstoffe wiesen untereinander ähnlich hohe Konzentrationen auf. Die zuvor im ESC-Test beobachteten Vor- bzw. Nachteile der verwendeten Cutec-Kraftstoffe im Vergleich zu DK_{ref} , konnten im ETC-Test nicht festgestellt werden.

Anders als bei den Messungen im ESC-Test wurden für Cutec 3 die höchsten Werte erhalten, während die Kraftstoffe Cutec 2, Cutec 4 und DK_{ref} ähnlich hohe HC-Emissionen im Wertebereich zwischen 2,7 und 2,85 ppm aufwiesen.

Der in den ETC-Tests beobachtete Emissionstrend kann mit der Kraftstoffstruktur und den Vorgängen während der Verbrennung erklärt werden. Wie in Kapitel 3.1 ausgeführt wurde, hängt die Emission von Kohlenwasserstoffen vom örtlichen Luftverhältnis ab. Ein weiterer entscheidender Parameter bei der Verbrennung ist die Verdampfung des Kraftstoffs, die vom Siedeverlauf des Kraftstoffs bestimmt wird. Während der ESC-Test durch stationäre Betriebspunkte gekennzeichnet ist, die jeweils zwei Minuten konstant gehalten werden, ändern sich im ETC-Test die vorgegebenen Drehzahl- und Drehmomentsollwerte in Sekundenschritten. Insbesondere im ersten Abschnitt (den ersten 10 Minuten) des ETC-Tests (s. Kapitel 5.2) der den Stadtverkehr simuliert, findet eine rapide Änderung in den Drehzahlen statt. Diese Änderungen sind vergleichbar mit einer Folge von Lastsprüngen bei denen nach jedem Schaltvorgang abrupt nahezu das Vollastwunschloment über das Gaspedal eingestellt wird. Während dieses Vorgangs ist die Gemischbildung unvollständig aufgrund einer gesteigerten Einspritzmenge an Kraftstoff und einem Mangel an Verbrennungsluft durch einen nachteiligen Ladedruck des Abgasturboladers. In dieser Phase werden dynamische Mischfehler zwischen Kraftstoffzugabe und Luftdurchsatz verursacht und die Temperaturverhältnisse in der Brennkammer, insbesondere die Temperaturgradienten in den Brennkammerwänden, sind starken transienten Änderungen unterworfen. Hierdurch werden innerhalb von Sekunden die Voraussetzungen für hohe Emissionsspitzen von unverbrannten Kohlenwasserstoffen geschaffen (Schatz, 1996).

Aufgrund seines hohen Paraffingehaltes im längerkettigen Bereich (C_{16} bis C_{22}) weist Cutec 3, wie in Kapitel 5.2.2 dargestellt wurde, eine höhere Siedelage auf. Durch die unregelmäßige Gemischbildung, liegt in den transienten Zeitabschnitten ein fetter Betrieb vor, der in höheren HC-Emissionen resultiert (Vasic et al., 2004). Abbildung 7-44 gibt die Verläufe der HC-Konzentrationen über den ETC-Test für die Kraftstoffe Cutec 2 und Cutec 3 wieder.

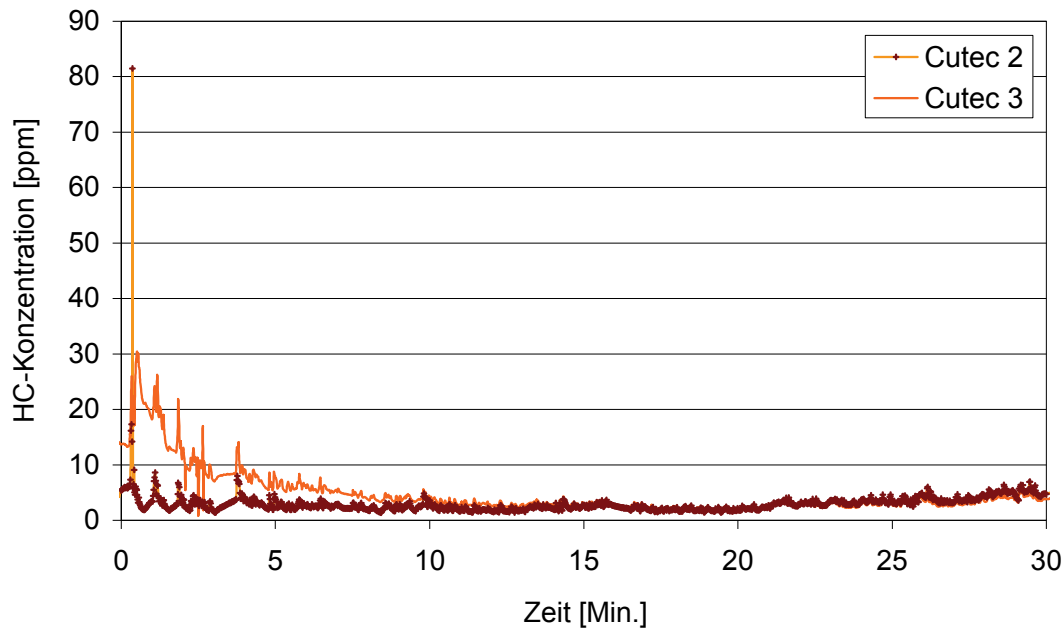


Abbildung 7-44: Verlauf der HC-Konzentrationen über den ETC-Test für Cutec 2 und Cutec 3.

Wie aus Abbildung 7-44 hervorgeht, weist Cutec 2, dessen Siedelage niedriger liegt als Cutec 3, über den gesamten Testverlauf einen geringeren Kohlenwasserstoffausstoß auf. Dieses Emissionsverhalten ist darauf zurückzuführen, dass die Verdampfung des Kraftstoffs schneller erfolgt und somit eine bessere Vermischung mit der Luft erfolgen kann. Dadurch resultierte, wie in Kapitel 3.1 ausgeführt wurde, eine vollständigere Verbrennung des Kraftstoffs.

Da im ESC-Test keine signifikanten Unterschiede in den HC-Emissionen zwischen den Kraftstoffen Cutec 2 und Cutec 3 gemessen wurden und die Emissionen im ETC-Test für Cutec 2 im Vergleich zu Cutec 3 aufgrund der besseren Verdampfung des Kraftstoffs niedriger waren, sollte auch ein zukünftiger Kraftstoff einen ausgeglichenen Paraffingehalt im Kettenlängenbereich zwischen C_{11} und C_{15} sowie C_{16} bis C_{22} aufweisen.

7.2.2 Kohlenmonoxid (CO)

Ein tendenziell ähnliches Emissionsverhalten wie für die HC-Emissionen wurde auch bei den Kohlenmonoxidemissionen beobachtet (Abbildung 7-45).

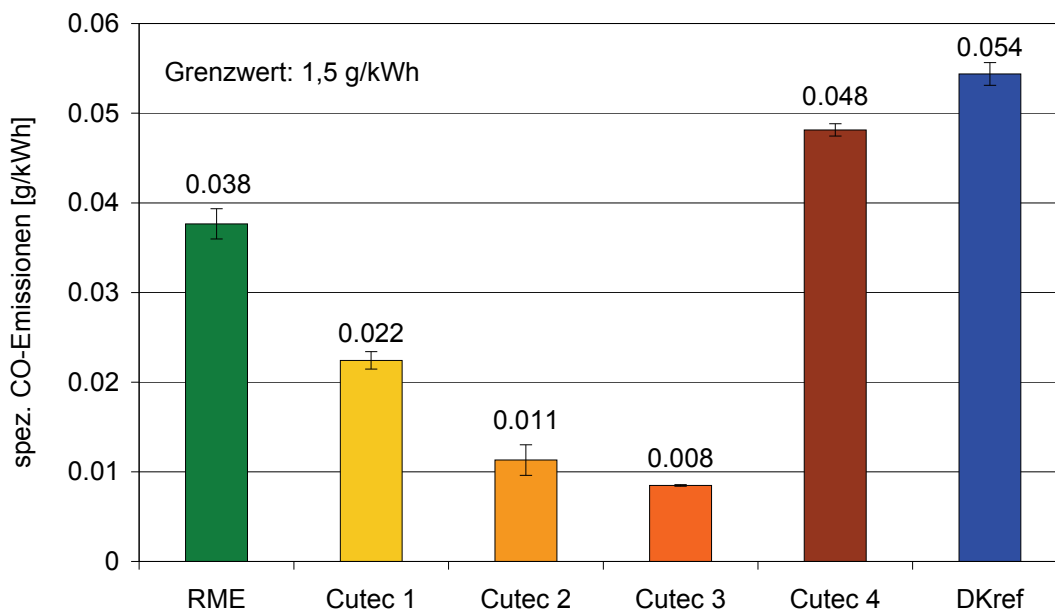


Abbildung 7-45: Vergleich der spezifischen Kohlenmonoxidemissionen im ESC-Test.

Der Euro IV-Grenzwert von 1,5 g/kWh wurde von allen Kraftstoffen deutlich unterschritten. Die niedrigsten Kohlenmonoxidemissionen resultierten beim Betrieb mit Cutec 3. Die höchsten Emissionen wurden für DK_{ref} nachwiesen. Der Wert für die Kohlenmonoxidemission des Kraftstoffs Cutec 4 lag zwischen denen der Kraftstoffe RME und DK_{ref}.

Wie bereits bei den Messungen der Kohlenwasserstoffemissionen konnte auch hier ein Zusammenhang zwischen dem Anteil höhersiedender Paraffine im Bereich C₁₆ bis C₂₂ und den Emissionen festgestellt werden. Vorteile bezüglich der CO-Emissionen ergaben sich mit steigendem Anteil an Paraffinen im Bereich C₁₆ bis C₂₂. Der Einsatz leichtsiedender Paraffine hatte höhere CO-Emissionen zur Folge, die in der Größenordnung von DK_{ref} lagen.

Die Emissionstendenzen können analog zu den HC-Messungen mit den aus den Kraftstoffzusammensetzungen resultierenden Cetanzahlen und den Cetanindizes korreliert werden. Da mit einem Anstieg der Cetanzahlen bzw. der Cetanindizes eine Verkürzung des Zündverzuges verbunden ist, wodurch Inhomogenitäten im Kraftstoff-Luft-Gemisch vermindert werden, sinken die CO-Emissionen.

Im ETC-Test wurde analog zu den Messungen der Gesamtkohlenwasserstoffe ein gegenläufiges Emissionsverhalten beobachtet (Abbildung 7-46).

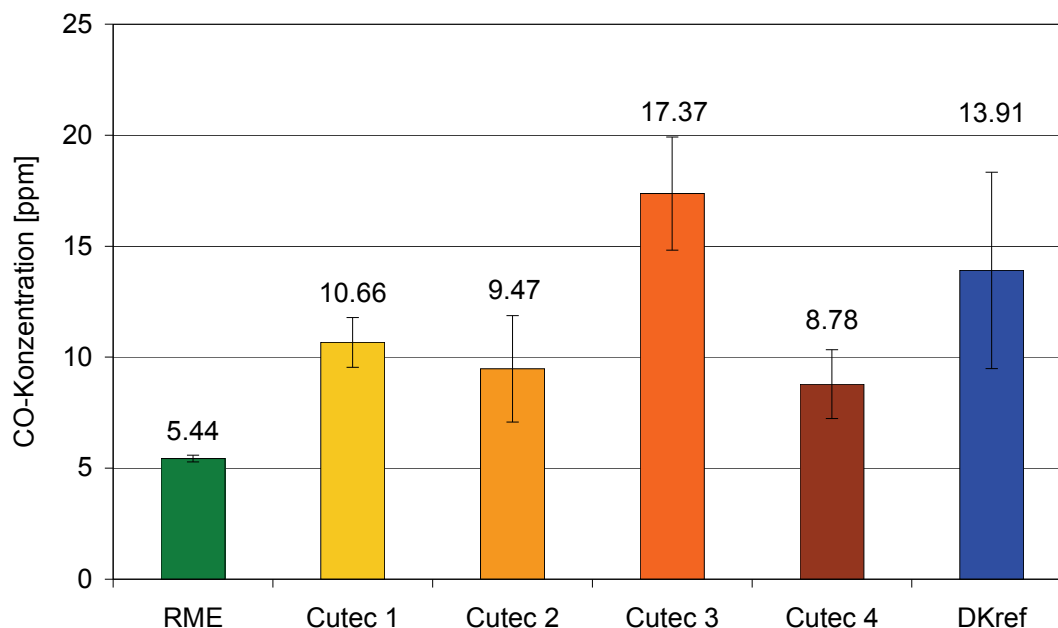


Abbildung 7-46: Vergleich der Kohlenmonoxidkonzentrationen im ETC-Test.

Für alle Kraftstoffe wurden nur geringe CO-Konzentrationen nachgewiesen, die mit maximal 19 ppm für Cutec 3 am unteren Messbereich des CO-Analysators lagen.

Für Cutec 3 wurden im Vergleich zu den übrigen Kraftstoffen die höchsten CO-Konzentrationen gemessen. Die Cutec-Kraftstoffe 1, 2 und 4 wiesen untereinander ähnlich hohe Werte in den CO-Konzentrationen auf. Die niedrigsten CO-Konzentrationen wurden wie bereits bei den Messungen der HC-Konzentrationen für RME beobachtet.

Der in den ETC-Tests beobachtete Emissionstrend kann wie bereits bei den im ETC-Test gemessenen HC-Konzentrationen mit der Kraftstoffzusammensetzung und den Vorgängen während der Verbrennung erklärt werden. Wie die Kohlenwasserstoffe ist Kohlenmonoxid ein Produkt der unvollständigen Verbrennung und entsteht, sobald ein fettes Kraftstoff-Luft-Gemisch vorliegt. Dies ist im Falle von Cutec 3 während der Verbrennung im Verlauf des ETC-Tests gegeben. Da wie bereits ausgeführt wurde, dieser Kraftstoff ein im Vergleich zu den anderen drei Cutec-Kraftstoffen höheren Siedeverlauf besitzt, liegen Inhomogenitäten im Kraftstoff-Luft-Gemisch vor. Wie aus Abbildung 7-47 hervorgeht werden analog zu den Messungen der Gesamtkohlenwasserstoffe die höchsten CO-Konzentrationen im Abschnitt des Stadtverkehrzykluses erhalten, in dem eine sekundliche Änderung der Drehzahlen und Drehmomente stattfindet.

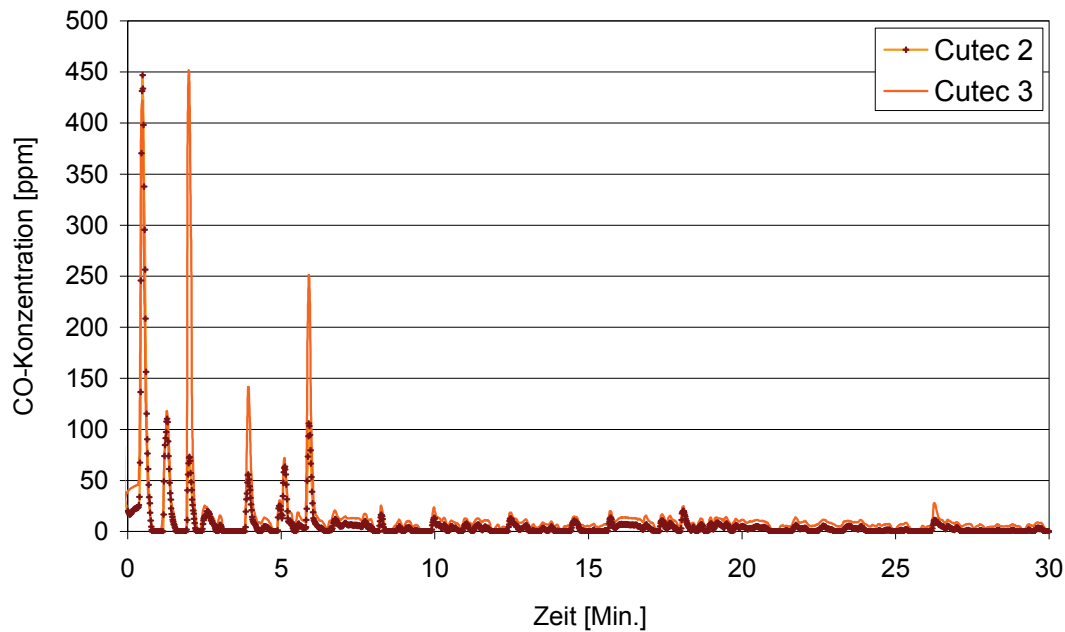


Abbildung 7-47: Verlauf der CO-Konzentrationen über den ETC-Test für Cutec 2 und Cutec 3.

Während der sich nach 10 Minuten anschließenden Abschnitte der Landstraße und der Autobahn sind die Änderungen in den Drehzahlen nicht mehr so signifikant ausgeprägt, wie sie im ersten Zyklusabschnitt waren. Dadurch werden keine signifikanten Unterschiede zwischen Cutec 2 und 3 festgestellt. Für den Kraftstoff RME, der im Vergleich zu den Kraftstoffen Cutec 1, 2 und 3 eine niedrigere Cetanzahl besitzt, kommen erneut das niedrigere C/H-Verhältnis und der vorgezogene Einspritzbeginn aufgrund der höheren Dichte und kinematischen Viskosität zum Tragen. Dadurch resultieren im Vergleich zu den übrigen fünf Kraftstoffen die niedrigsten CO-Emissionen (Ramadhas et al., 2005; Agarwal, 2007; Larsson und Denbratt, 2007; Pabst et al., 2007; Mollenhauer und Tschöke, 2007; Hoepke et al., 2008; Myo, 2008).

Analog zu den Messungen der HC-Konzentrationen im ETC-Test kann der für Cutec 3 beobachtete gegenläufige Emissions-Trend durch einen ausgeglichenen Paraffingehalt im Kettenlängenbereich zwischen C_{11} und C_{15} sowie C_{16} und C_{22} , wie er für Cutec 2 vorliegt, vermieden werden.

Da die HC- sowie die CO-Emissionen unter den gleichen Bedingungen während der Verbrennung entstehen, ist davon auszugehen, dass die HC-Emissionen für Cutec 1 im ETC-Test im Bereich der Konzentrationen von Cutec 4 und DK_{ref} zwischen 2,76 und 2,85 ppm liegen würden.

7.2.3 Stickoxide (NO_x)

Während zuvor beim Betrieb mit RME niedrigere HC- und CO-Emissionen beobachtet wurden, ergab sich im Hinblick auf die NO_x-Emissionen ein gegenläufiger Trend.

Bezüglich der Stickoxidemissionen wurde für RME der höchste Wert erhalten, der mit 3,57 g/kWh knapp über dem gesetzlichen Euro IV-Grenzwert von 3,5 g/kWh lag (Abbildung 7-48).

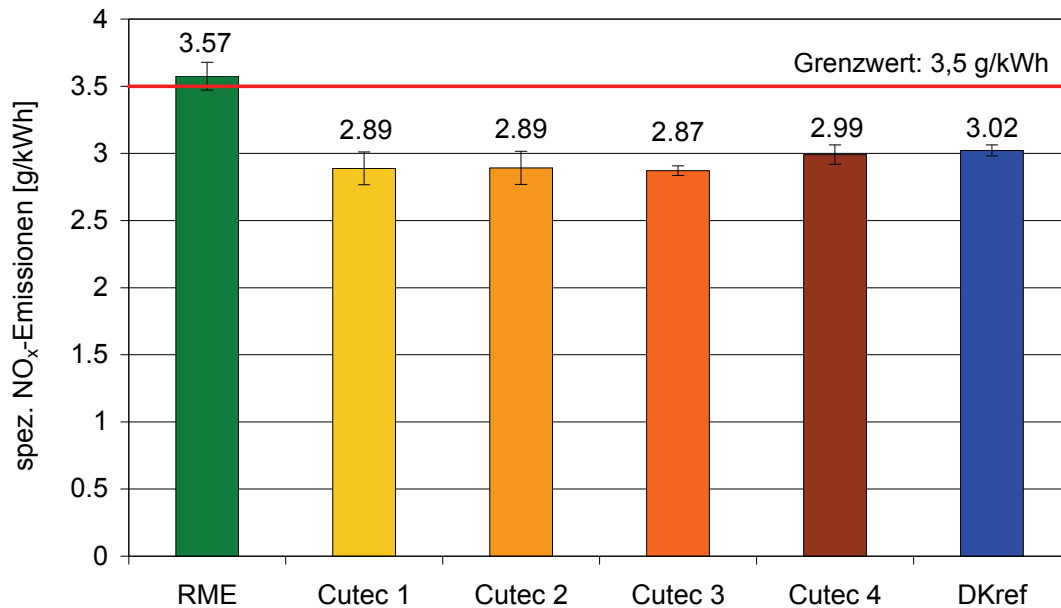


Abbildung 7-48: Vergleich der spezifischen Stickoxidemissionen im ESC-Test.

Für die fünf übrigen Kraftstoffe wurde der NO_x-Grenzwert unterschritten, wobei die vier Cutec-Kraftstoffe und DK_{ref} untereinander ähnlich hohe Werte in den Emissionen aufwiesen. Die durchschnittliche Stickoxidemission lag für die fünf Kraftstoffe bei 2,9 g/kWh.

Im ETC-Test zeigten die verschiedenen Kraftstoffe ein ähnliches Emissionsverhalten wie im ESC-Test (Abbildung 7-49).

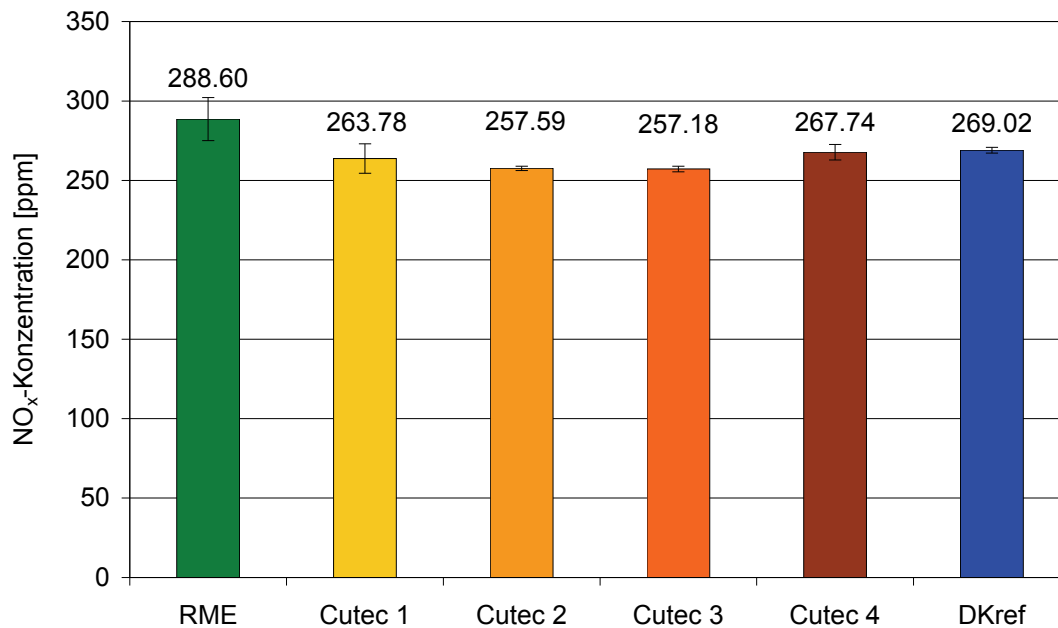


Abbildung 7-49: Vergleich der Stickoxidkonzentrationen im ETC-Test.

Analog zu den Messungen im ESC-Test wurden die höchsten NO_x-Emissionen für RME nachgewiesen. Die vier Cutec-Kraftstoffe und DK_{ref} lagen auf einem ähnlich hohen Emissionsniveau. Die NO_x-Konzentrationen der beiden Kraftstoffe Cutec 2 und 3 waren leicht niedriger im Vergleich zu Cutec 1 und Cutec 4.

Im Hinblick auf die NO_x-Emissionen konnten im Gegensatz zu den Messungen der HC und CO-Emissionen keine signifikanten Unterschiede zwischen den vier verschiedenen Cutec-Kraftstoffen festgestellt werden. In beiden Testverfahren wurden leicht erhöhte Werte für Cutec 4 im Vergleich zu den anderen drei Cutec-Kraftstoffen nachgewiesen.

Bezüglich der NO_x-Emissionen können die erhöhten Werte für RME, wie bei den Messungen am OM906-Motor, auf den im RME gebundenen Sauerstoff zurückgeführt werden.

Durch den gebundenen Sauerstoff werden weitere exotherme Oxidationsreaktionen ausgelöst, die zu einer Erhöhung der Temperatur im Brennraum führen (Rakopoulos et al., 2004; Trapel und Roth, 2004; Zannis et al., 2004). Ein weiterer Faktor der die höheren NO_x-Emissionen im Vergleich zu den übrigen Kraftstoffen bedingt, sind die höhere kinematische Viskosität sowie die höhere Dichte von RME. Beide Parameter haben, wie Tat und Van Gerpen (2000) berichteten, einen unmittelbaren Einfluss auf das Injektions- und Brennverhalten. Die Kraftstoffmenge die injiziert wird, die Injektionszeit und das Spraymuster im Brennraum werden dadurch direkt beeinflusst. Biodiesel hat einen um 12% geringeren Heizwert im Vergleich zu fossilem Dieselmotorkraftstoff. Dies führt zu einem Leistungsverlust, der durch Injektion größerer Mengen Kraftstoff wieder kompensiert werden muss. Wenn größere Mengen Kraftstoff injiziert werden müssen, beginnen einige Injekti-

onssysteme früher einzuspritzen und halten die Injektionsnadel länger offen, verändern also den Injektionszeitpunkt und den Start der Verbrennung. Diese Faktoren führen zu einer früheren Verbrennung, welche zu höheren Temperaturen und Drücken im Brennraum führt und damit verbunden auch höheren NO_x -Werten (Tat und Van Gerpen, 2000; Myo, 2008).

Bei den Emissionen der Cutec-Kraftstoffe kommen andere Faktoren zum Tragen. Auch hier kann die Kraftstoffzusammensetzung mit den Emissionen unmittelbar korreliert werden.

Wie Szybist et al. (2005) berichteten, besteht ein Zusammenhang zwischen dem Kohlenstoff zu Wasserstoff-Verhältnis im Kraftstoff und den NO_x -Emissionen. So sinken die NO_x -Emissionen mit abnehmendem C/H-Verhältnis. Mit sinkendem C/H-Verhältnis nimmt die adiabatische Flammentemperatur ab und somit sinkt auch die Tendenz zur Bildung von promptem NO (Miyamoto et al., 1994). Des Weiteren wurden die Unterschiede in den NO_x -Emissionen auch auf die Unterschiede in den Wärmefreisetzungsraten zurückgeführt. Kraftstoffe mit einem hohen C/H-Verhältnis haben höhere Wärmefreisetzungsraten während der Vorverbrennung. Kraftstoffe mit niedrigem C/H-Verhältnis (höherer Paraffingehalt) hingegen haben eine geringere Wärmefreisetzungsraten und somit auch geringere NO_x -Emissionen zur Folge. Dadurch sind auch die leicht höheren NO_x -Emissionen für Cutec 4 zu erklären, der einen höheren Olefingehalt und dadurch bedingt ein höheres C/H-Verhältnis besitzt. Cutec 3 hingegen besteht aus mehr Paraffinen im Kettenlängenbereich von C_{16} bis C_{22} , und weist ein niedrigeres C/H-Verhältnis auf und somit auch niedrigere NO_x -Emissionen.

7.2.4 Partikelmasse (PM)

Die Gesamtpartikelmasse wurde lediglich im ESC-Test gemessen. Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind in Abbildung 7-50 dargestellt.

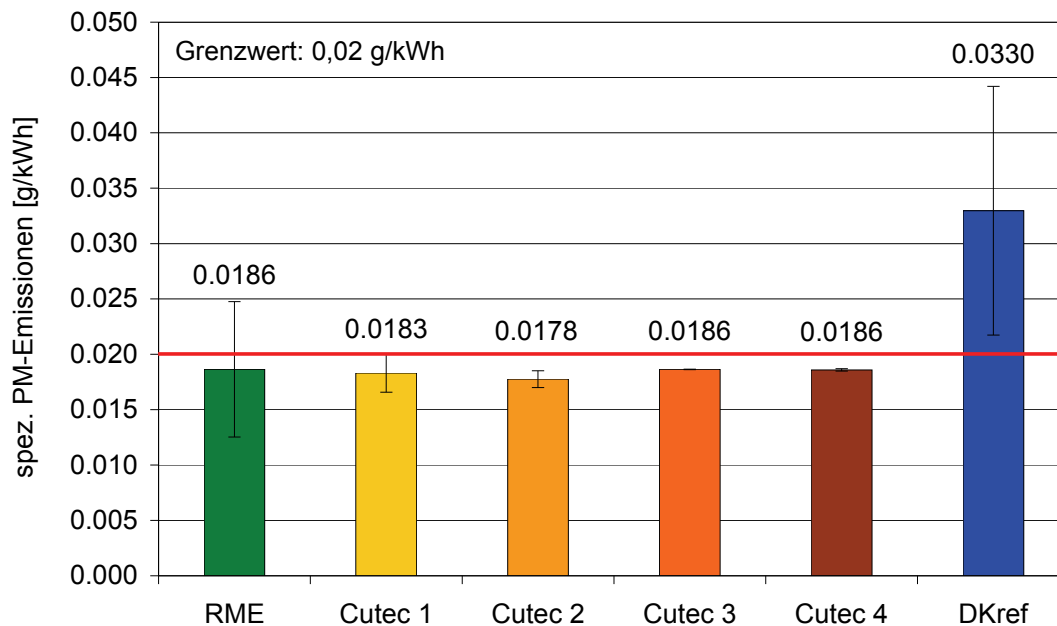


Abbildung 7-50: Vergleich der spezifischen Partikelmasseemissionen im ESC-Test.

Der Euro IV-Grenzwert von 0,2 g/kWh wurde von DK_{ref} deutlich überschritten, während die Werte der fünf anderen Kraftstoffe darunter lagen. Die vier Cutec-Kraftstoffe wiesen untereinander ein ähnliches Emissionsverhalten auf und lagen auf dem gleichen Niveau wie RME. Allerdings wurde für RME der Grenzwert in zwei der Einzelmessungen mit jeweils 0,022 g/kWh leicht überschritten und in einer Einzelmessung mit 0,012 g/kWh unterschritten. Dahingegen wurde bei allen Messungen mit den Cutec-Kraftstoffen der Grenzwert eingehalten. Die geringsten PM-Emissionen wurden für Cutec 2 erhalten. Die Partikelemissionen lagen um etwa 5% niedriger als die der Kraftstoffe Cutec 3 und 4.

Die im Vergleich zu DK_{ref} um 44% niedrigeren Partikelmasseemissionen beim Betrieb mit RME sind, wie bereits zuvor ausgeführt wurde, zum einen auf eine länger Verbrennungsphase aufgrund eines durch die hohe Dichte und kinematischen Viskosität von RME vorgezogenen Einspritzbeginns zurückzuführen. Infolge der früheren Injektion steigen die Temperatur und die Drücke im Brennraum an. In Verbindung mit der verlängerten Vorverbrennungsphase resultiert dadurch eine vollständigere Oxidation, die zu geringeren Partikelemissionen führt (Tat und Van Gerpen, 2000; Mollenhauer und Tschöke, 2007; Hoepke et al., 2008). Des Weiteren kommt, wie bereits in den Messungen am OM906LA ausgeführt wurde, das geringere C/H-Verhältnis im RME zum Tragen, wodurch die Rußbildungsprozesse, wie sie in Kapitel 3.2.1.2 beschrieben wurden, unterdrückt werden.

Bei den Messungen der gesetzlich limitierten Abgaskomponenten konnte gezeigt werden, dass es durch ein gezieltes Design des Kraftstoffs möglich ist, den Partikel- NO_x -Tradeoff zu entschärfen. Das Problem des Partikel- NO_x -Tradeoff tritt auf, wenn durch eine Erhö-

hung der Temperatur und Drücke im Brennraum die Emissionen an Partikeln reduziert werden. Damit verbunden wird jedoch die Bildung von thermischem NO begünstigt, das zu einem Anstieg der NO_x-Emissionen führt. Für alle vier verwendeten Cutec-Kraftstoffe wurden die entsprechenden Grenzwerte für die NO_x- und PM-Emissionen im Gegensatz zu den Kraftstoffen RME und DK_{ref} bei allen Messungen eingehalten. Die gleichzeitig zu erreichende Absenkung der PM- und NO_x-Emissionen beim Betrieb mit synthetischen Kraftstoffen ist aus der Literatur bereits bekannt (Schaberg et al., 2002; Szybist et al., 2005; Larsson und Denbratt, 2007).

Zusammenfassend konnten in den gesetzlich limitierten Emissionen, wie bereits bei den Messungen am OM906-Motor, zum Teil erhebliche Reduktionen beim Betrieb mit RME erzielt werden. Diese Minderungen sind auf einen vorgezogenen Einspritzbeginn und dem niedrigeren C/H-Verhältnis zurückzuführen. RME weist eine im Vergleich zu den anderen Kraftstoffen höhere Dichte sowie kinematische Viskosität auf. Beide Faktoren beeinflussen unmittelbar das Einspritz- und Brennverhalten und dadurch bedingt auch das Emissionsverhalten. Aufgrund der höheren Dichte und kinematischen Viskosität ist beim Betrieb mit RME ein vorgezogener Einspritzbeginn denkbar, der zu einer Verlängerung der Vorverbrennungsphase und dadurch bedingt einer Anhebung der Temperatur und Drücke im Brennraum führt, wodurch eine Absenkung der HC-, CO- und Partikelemissionen resultiert (Mollenhauer und Tschöke, 2007; Hoepke et al., 2008). Gleichzeitig wird durch die Temperaturerhöhung infolge einer frühen Einspritzung die Bildung von thermischem NO nach dem Zeldovich-Mechanismus, wie er in Kapitel 3.1.3.1 beschrieben wurde, begünstigt. Dies hat höhere NO_x-Emissionen beim Betrieb mit RME zur Folge (Tat und Van Gerpen, 2000).

Ein Einfluss der Kraftstoffzusammensetzung auf die gesetzlich limitierten Emissionen konnte ebenfalls beim Vergleich der verschiedenen Cutec-Kraftstoffe untereinander festgestellt werden.

In den HC- und CO-Emissionen wurden in den ESC-Tests für Cutec 3 die niedrigsten Werte im Vergleich zu den anderen drei Cutec-Kraftstoffen und DK_{ref} festgestellt. Allerdings kehrte sich dieser Trend in den ETC-Tests um, hier wurden für Cutec 3 höhere Emissionen im Vergleich zu den übrigen Kraftstoffen gemessen. Dieser gegenläufige Trend korreliert mit der Kraftstoffzusammensetzung. Cutec 3 zeichnet sich im Vergleich zu den restlichen drei Cutec-Kraftstoffen durch einen höheren Paraffingehalt im Kettenlängenbereich zwischen C₁₆ und C₂₂ aus. Da insbesondere im Stadtverkehrzyklus, der durch eine Folge von Lastsprüngen charakterisiert ist, die Gemischbildung unvollständig ist, werden dynamische Mischfehler zwischen Kraftstoffzugabe und Luftdurchsatz verursacht. Dadurch sind die Temperaturverhältnisse in der Brennkammer, insbesondere die

Temperaturgradienten in den Brennkammerwänden, starken transienten Änderungen unterworfen, wodurch Kraftstoffe mit hoher Siedelinie wie Cutec 3 nicht vollständig verdampfen, da die nötigen Temperaturen nicht erreicht werden können (Schatz, 1996; Vasic et al., 2004). Dadurch bedingt entstehen fette Zonen, in denen, wie in Kapitel 3.1 beschrieben wurde, Kohlenwasserstoffe und Kohlenmonoxid als Produkte der unvollständigen Verbrennung gebildet werden.

Dagegen wurden für den Kraftstoff Cutec 2 diese gegenläufigen Emissionstendenzen im ESC- und ETC-Test nicht beobachtet. Cutec 2, der charakterisiert ist durch einen ausgeglichenen Paraffingehalt im Kettenlängenbereich zwischen C_{11} und C_{15} sowie C_{16} bis C_{22} , wies sowohl in den HC- als auch in den CO-Emissionen in allen Testzyklen durchweg Vorteile auf. Da die Siedelage niedriger lag als diejenigen für Cutec 3 war eine bessere Verdampfung des Kraftstoffs auch im ETC-Test möglich, so dass im Hinblick auf die HC- und CO-Emissionen Vorteile gegenüber den übrigen Cutec-Kraftstoffen festzustellen waren.

Für die Kraftstoff Cutec 1 und Cutec 4 konnten keine Vorteile gegenüber den übrigen Kraftstoffen beobachtet werden. Zum Teil wurde eine Erhöhung der Emissionen im Vergleich zu DK_{ref} festgestellt wie beispielsweise bei den HC-Emissionen.

Um Emissionsminderungen gegenüber mineralischem DK_{ref} zu erzielen und sowohl die Partikel- als auch die NO_x -Emissionen zu senken, sollte ein Kraftstoff einen ausgeglichenen Paraffingehalt im Kettenlängenbereich zwischen C_{11} und C_{15} sowie C_{16} bis C_{22} und zudem Cetanzahlen größer 60 sowie einen Cetanindex von 70 aufweisen. Dadurch wird zum einen eine vollständige Verdampfung des Kraftstoffs erreicht, wodurch Inhomogenitäten im Kraftstoff-Luft-Gemisch vermieden werden können und zum anderen wird der Zündverzug verkürzt. Diese Parameter haben eine vollständigere Verbrennung und folglich einen geringeren Schadstoffausstoß zur Folge.

7.2.5 Partikelgrößenverteilung

Die Ermittlung der Partikelgrößenverteilung erfolgte sowohl mit dem ELPI als auch mit dem SMPS. Aufgrund der geringen zeitlichen Auflösung waren Messungen mit dem SMPS jedoch nur im ESC-Test möglich. Untersuchungen mit dem ELPI hingegen wurden sowohl im ESC- als auch im ETC-Test durchgeführt.

7.2.5.1 Ergebnisse mit dem ELPI

Die Ergebnisse der Messungen mit dem ELPI im ESC-Test sind in Abbildung 7-51 zusammengefasst.

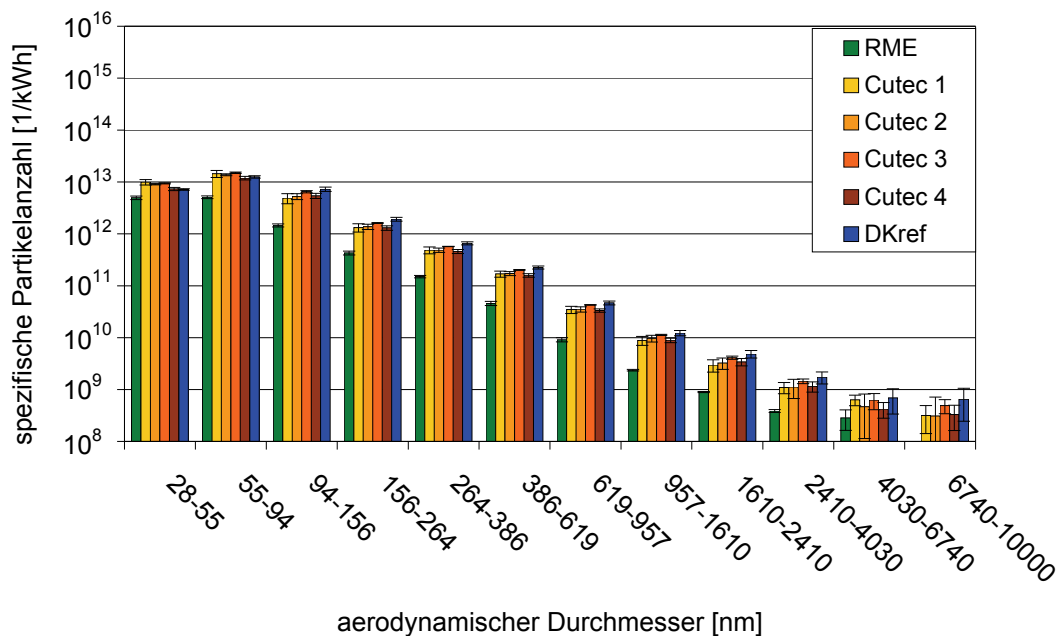


Abbildung 7-51: Spezifische Partikelanzahlverteilung im ESC-Test gemessen mit dem ELPI.

Beim Betrieb mit RME wurden analog zu den Messungen mit dem SMPS über den gesamten Messbereich die niedrigsten Partikelemissionen nachgewiesen. Die Cutec-Kraftstoffe und DK_{ref} wiesen untereinander keine signifikanten Unterschiede in den Partikelemissionen auf.

Im Vergleich zu den PM-Messungen ergaben sich einige auffällige Unterschiede. Während bei den PM-Messungen die Emissionen für RME ähnlich stark ausgeprägt waren wie für die Cutec-Kraftstoffe, wurden bei den Untersuchungen mit dem ELPI die niedrigsten Partikelanzahlemissionen für RME erhalten. Die Unterschiede zwischen den Cutec-Kraftstoffen und DK_{ref} waren ebenfalls bei den PM-Messungen stärker ausgeprägt als bei den ELPI-Untersuchungen. Die relativ hohen Standardabweichungen, die für RME und DK_{ref} in den Messungen der Partikelmassemissionen erhalten wurden, lassen den Schluss zu, dass die Gesamtpartikelmassen für diese beiden Kraftstoffe zu hoch bemessen wurden. Wie bereits in Kapitel 7.2.4 ausgeführt wurde, lag bei einer Messung der PM-Wert für RME bei 0,012 g/kWh, während bei zwei Messungen der Grenzwert von 0,02 g/kWh überschritten wurde. Aufgrund der geringen Standardabweichungen, die bei den Messungen der Partikelanzahlverteilung für die sechs Kraftstoffe erhalten wurden, ist

davon auszugehen, dass für RME der PM-Wert von 0,012 g/kWh mit den Ergebnissen der Partikelgrößenverteilung besser übereinstimmt. Mit 0,026 g/kWh wird eine bessere Übereinstimmung mit den Partikelanzahlverteilungen für DK_{ref} erhalten. Dieser Wert ist wahrscheinlicher, da bei zwei der PM-Messungen Werte von 0,029 und 0,023 g/kWh erhalten wurden. Bei der dritten Untersuchung wurde ein Wert von 0,045 g/kWh erhalten, der jedoch im Kontext mit den ELPI-Messungen als Ausreißer angesehen werden kann. Auch wenn ein niedrigerer PM-Wert für DK_{ref} angenommen werden kann, liegen die Emissionen doch deutlich über dem Grenzwert von 0,02 g/kWh.

Ein deutlich differenzierteres Emissionsbild ergab sich für die ELPI-Messungen im ETC-Test (Abbildung 7-52).

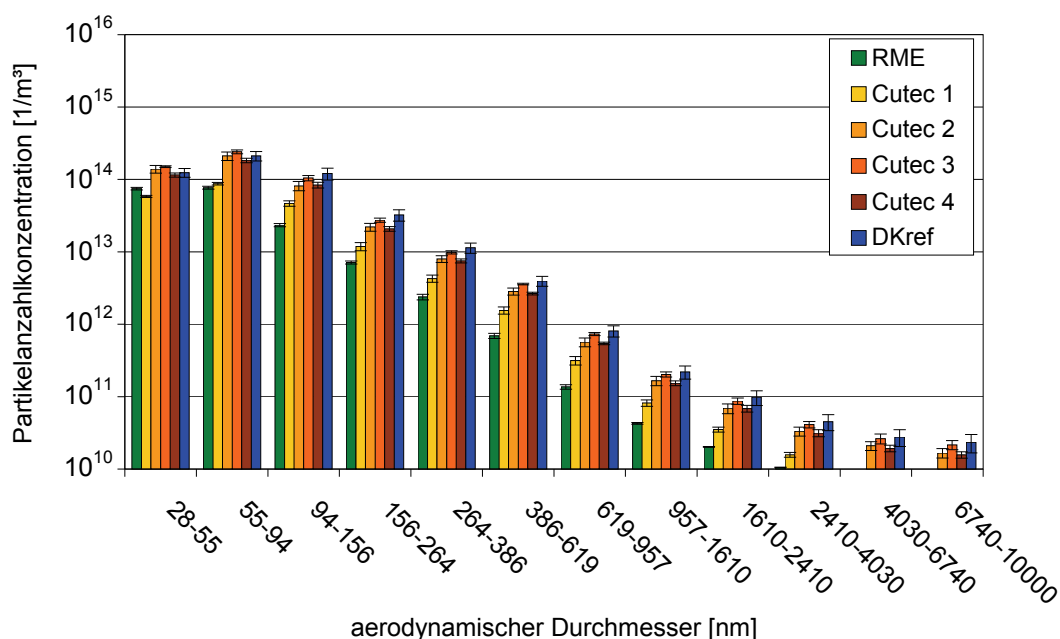


Abbildung 7-52: Partikelanzahlkonzentration im ETC-Test gemessen mit dem ELPI.

Bei den Messungen im ETC-Test wies RME, mit Ausnahme der Partikelgrößenfraktion zwischen 28 und 55 nm, über den gesamten Messbereich die niedrigsten Emissionen auf. Die vier Cutec-Kraftstoffe zeigten untereinander ein leicht abgestuftes Emissionsverhalten. Im direkten Vergleich der vier Cutec-Kraftstoffe wurden für Cutec 1 die niedrigsten und für Cutec 3 die höchsten Emissionen gemessen, die auf einem ähnlich hohen Emissionsniveau wie DK_{ref} lagen. Zwischen den beiden Kraftstoffen Cutec 2 und 4 waren über den gesamten Messbereich keine signifikanten Unterschiede in den Partikelanzahlemissionen festzustellen.

Die beobachteten Unterschiede in den Emissionen beim Betrieb im ESC und ETC-Test wurden bereits bei den Messungen der Kohlenmonoxid- und Kohlenwasserstoffemissio-

nen festgestellt. Analog zu diesen Untersuchungen machen sich auch für die Partikelanzahlemission die Unterschiede in den Kraftstoffformulierungen bemerkbar. Wie bereits zuvor bei den gesetzlich limitierten Emissionen wurden für Cutec 3 im Vergleich zu den übrigen Cutec-Kraftstoffen die höchsten Werte im ETC-Test erhalten. Dahingegen wurden geringere Emissionen für Kraftstoffe mit niedrigerer Siedelinie gemessen.

Wie in Kapitel 3.2.1.2 ausgeführt wurde, wird die Rußbildung im Brennraum anfangs durch die thermische und oxidative Pyrolyse des Kraftstoffs eingeleitet, an die sich die Rußoxidation anschließt. Aufgrund der unterschiedlichen Kraftstoffformulierungen der verwendeten Kraftstoffe sind unterschiedliche Tendenzen für die Dieselrußbildung zu erwarten gewesen. Da Cutec 1 charakterisiert war durch einen hohen Paraffingehalt im Kettenlängenbereich zwischen C_{11} und C_{15} , finden thermische und oxidative Pyrolysevorgänge schneller statt, im Vergleich zu längerkettigen Kraftstoffen wie Cutec 3, welcher einen höheren Paraffingehalt im Kettenlängenbereich zwischen C_{16} bis C_{22} aufwies. Dadurch fanden beim Betrieb mit Cutec 1 Oxidationsprozesse früher statt, die zu einer Verminderung der Dieselrußpartikel führen. Dadurch lassen sich die bei den ELPI-Messungen beobachteten Emissionstendenzen im ESC- und ETC-Test erklären.

Zum einen findet beim Betrieb mit Cutec 1 aufgrund dessen niedrigerer Siedelinie eine homogenere Vermischung des Kraftstoff-Luft-Gemisches im Brennraum statt. Zum anderen können die Pyrolysevorgänge und anschließenden Oxidationsvorgänge schneller stattfinden, da dieser Kraftstoff kürzere Kettenlängen aufweist im Vergleich zu Cutec 3. Wie in Kapitel 3.2.1.2 beschrieben, kommt es zur Dieselrußemission sobald die Zeit für die Rußoxidation im Brennraum zu kurz ist und fette Kraftstoff-Luft-Zonen vorliegen (Glassman, 1996; Burtscher, 2004).

Da der ETC-Test, wie in Kapitel 7.2.1 ausgeführt wurde, durch eine Folge von Lastsprüngen charakterisiert ist, werden dynamische Mischfehler zwischen Kraftstoffzugabe und Luftdurchsatz verursacht. Aus diesem Grund sind die Temperaturverhältnisse in der Brennkammer starken transienten Änderungen unterworfen (Schatz, 1996). Da die notwendigen Temperaturen nicht erreicht werden, erfolgt die Verdampfung von Kraftstoffen mit hoher Siedelinie, wie sie für den Kraftstoff Cutec 3 vorliegt, nur unvollständig. Als Folge liegen während der Verbrennung fette Zonen vor, in denen Partikel als Produkte der unvollständigen Verbrennung entstehen (Vasic et al., 2004).

Zum einen findet beim Betrieb mit Cutec 1 aufgrund dessen niedrigerer Siedelinie eine homogenere Vermischung des Kraftstoff-Luft-Gemisches im Brennraum statt. Zum anderen können die Pyrolysevorgänge und anschließenden Oxidationsvorgänge schneller stattfinden, da dieser Kraftstoff kürzere Kettenlängen aufweist im Vergleich zu Cutec 3.

Aufgrund der für RME im Vergleich zu den übrigen fünf Kraftstoffen erhöhten Siedelage sollten für diesen Kraftstoff die höchsten Partikelanzahlemissionen im ETC-Test zu erwarten sein. Für RME macht sich allerdings analog zu den Messungen der HC- und CO-Emissionen das im Vergleich zu den anderen Kraftstoffen niedrigere C/H-Verhältnis bemerkbar. Für RME liegt das C/H-Verhältnis allgemein bei 78/12, hinzu kommen noch 10 Gew.% Sauerstoff. Aufgrund der 10 Gew.% Sauerstoff resultiert für RME ein, bezogen auf den Kraftstoff, niedriger Kohlenstoffanteil. Bei mineralischem Dieselmotorkraftstoff liegt ein im Vergleich zu RME höherer Kohlenstoffanteil im Kraftstoff vor (87/13) (Myo, 2008). Durch das niedrigere C/H-Verhältnis werden die Rußbildungsprozesse, wie sie in Kapitel 3.2.1.2 beschrieben wurden, unterdrückt.

Des Weiteren ist aufgrund der höheren Dichte sowie der höheren kinematischen Viskosität eine frühere Einspritzung des Kraftstoffs in den Brennraum denkbar, die einen unmittelbaren Einfluss auf das Brennverhalten und somit auch auf die Emissionen hat (Tat und Van Gerpen, 2000). Durch den vorgezogenen Einspritzbeginn wird die Vorverbrennungsphase verlängert, wodurch es zu einer Anhebung der Temperatur und Drücke im Brennraum kommt. Sowohl die Temperatur- und Druckerhöhung als auch die Dauer der Vorverbrennungsphase wirken sich positiv auf die Prozesse der Dieselrußoxidation aus, wie bereits in Kapitel 3.2.1 ausgeführt wurde. Durch diese Vorgänge während der Injektion und Verbrennung resultieren beim Betrieb mit RME niedrigere Partikelemissionen.

7.2.5.2 Ergebnisse mit dem SMPS

Ein ähnliches Emissionsverhalten wie bei den ESC-Messungen mit dem ELPI wurde mit dem SMPS erhalten. In Abbildung 7-53 sind die Partikelgrößenverteilungen der sechs verschiedenen Kraftstoffe gegenübergestellt.

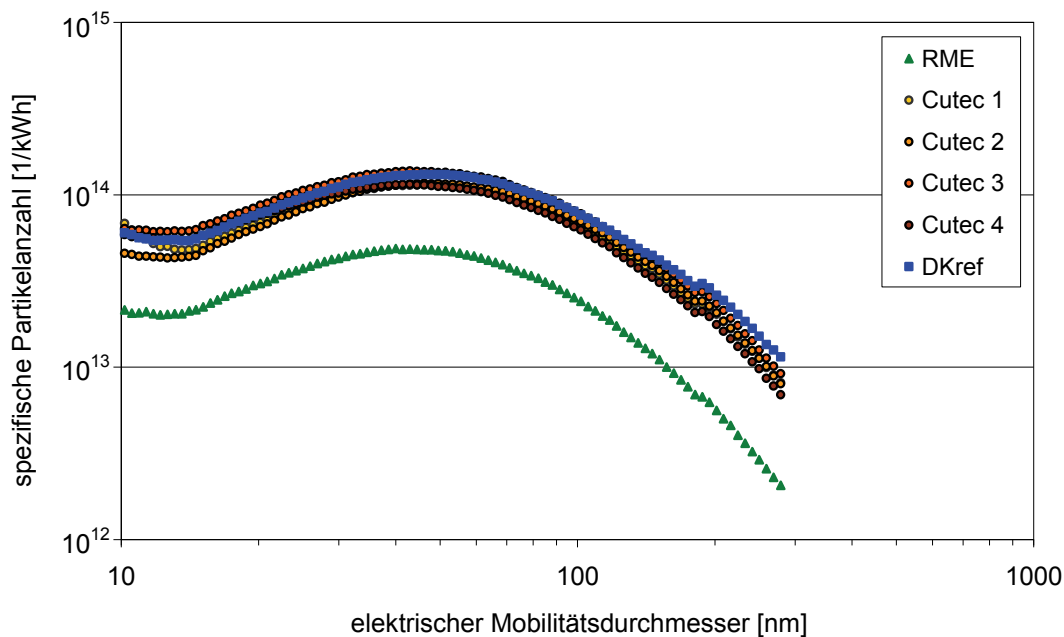


Abbildung 7-53: Spezifische Partikelgrößenverteilung im ESC-Test gemessen mit dem SMPS.

Wie bereits bei den ELPI-Messungen wurden für RME signifikant niedrigere Partikelemissionen beobachtet, während die Cutec-Kraftstoffe und DK_{ref} kaum Unterschiede in den Partikelgrößenverteilungen aufwiesen. Beim Betrieb mit RME wurden um etwa den Faktor fünf geringere Partikelemissionen gemessen im Vergleich zu den übrigen Kraftstoffen.

Die für die Cutec-Kraftstoffe erhaltenen Ergebnisse stimmen mit denen der PM-Messungen überein. Die für RME erhaltenen deutlich niedrigeren Partikelemissionen sind auf die Prozesse während der Injektion und Verbrennung zurückzuführen, die zum einen durch die Dichte sowie kinematischen Viskosität und zum anderen durch das verminderte C/H-Verhältnis beeinflusst werden. Aufgrund der höheren Dichte und kinematischen Viskosität ist ein vorgezogener Einspritzbeginn denkbar, der eine Verlängerung der Vorverbrennungsphase zur Folge hat, wodurch die Temperatur und Drücke im Brennraum angehoben werden. Die Erhöhung der Verbrennungsdauer und der Temperatur sowie der Drücke im Brennraum bewirken eine Senkung der Partikelemissionen.

Ein weiterer wichtiger Faktor, der die Partikelemission beeinflusst, ist das C/H-Verhältnis im Kraftstoff. Für RME macht sich der im Vergleich zu den übrigen Kraftstoffen niedrigere Kohlenstoffgehalt bemerkbar. Für RME liegt das C/H-Verhältnis allgemein bei 78/12, hinzu kommen noch 10 Gew.% Sauerstoff. Aufgrund der 10 Gew.% Sauerstoff resultiert für RME ein, bezogen auf den Kraftstoff, niedriger Kohlenstoffanteil. Bei mineralischem Dieselmotorkraftstoff liegt ein im Vergleich zu RME höherer Kohlenstoffanteil im Kraftstoff vor (87/13) (Myo, 2008). Durch das niedrigere C/H-Verhältnis werden die Rußbildungspro-

zesse, wie sie in Kapitel 3.2.1.2 beschrieben wurden, unterdrückt und es resultieren niedrigere Dieselrußemissionen.

Ähnliche Ergebnisse wurden bereits am OM906-Motor erhalten, bei denen beim Betrieb mit RME ebenfalls signifikant niedrigere Partikelgrößenverteilungen im Vergleich zu den fossilen Kraftstoffen gemessen wurden.

Zusammenfassend wurden lediglich für den biogenen Kraftstoff RME zum Teil signifikante Reduktionen in den gesetzlich nicht-limitierten Emissionen erzielt. In Bezug auf die Cutec-Kraftstoffe traten die zuvor beobachteten Einflüsse der Kraftstoffzusammensetzung auf die gesetzlich limitierten Emissionen bei den Messungen mit dem ELPI und dem SMPS im ESC-Test nicht mehr auf. Analog zu den Messungen der PM wurden keine wesentlichen Unterschiede in den Partikelemissionen der verschiedenen Cutec-Kraftstoffe und DK_{ref} beobachtet. Unterschiede bezüglich der Partikelanzahlverteilung in Abhängigkeit von der Kraftstoffzusammensetzung wurden jedoch im ETC-Test beobachtet. Hier wies Cutec 1 aufgrund seiner kürzeren Kettenlänge die im Vergleich zu den restlichen Cutec-Kraftstoffen niedrigsten Partikelanzahlemissionen auf. Analog dazu wurden für Cutec 3, der durch größere Kettenlängen charakterisiert war, die höchsten Emissionen erhalten.

Für RME machten sich bei den Untersuchungen der Partikelgrößen- und Anzahlverteilung erneut wie bereits bei den Untersuchungen am OM906-Motor der Einfluss der höheren Dichte und kinematischen Viskosität sowie das geringere C/H-Verhältnis im Kraftstoff bemerkbar.

Die Injektionszeit des Kraftstoffs in den Brennraum wird durch die Dichte sowie die kinematische Viskosität direkt beeinflusst. Aufgrund der höheren Dichte und kinematischen Viskosität von RME resultiert eine frühere Injektion von Kraftstoff in den Brennraum (Tat und Van Gerpen, 2000). Dadurch beginnt die Verbrennung früher, wodurch die Temperaturen und Drücke im Brennraum ansteigen. Diese beiden Parameter fördern die Prozesse der Rußoxidation und bedingen niedrigere Partikelemissionen (Mollenhauer und Tschöke, 2007; Hoepke et al., 2008). Des Weiteren macht sich aufgrund der 10 Gew.% Sauerstoff für RME ein, bezogen auf den Kraftstoff, niedriger Kohlenstoffanteil bemerkbar (Myo, 2008). Durch das geringere C/H-Verhältnis werden die Rußbildungsprozesse unterdrückt. Daraus resultieren am MAN-Motor beim Betrieb mit RME um etwa den Faktor fünf geringere Partikelemission aufgrund der verbesserten Verbrennung.

7.2.6 Mutagenität der organisch löslichen Partikelfraktion

Die Ermittlung des mutagenen Potenzials des Partikulats sowie der Kondensate der sechs Kraftstoffe erfolgte ausschließlich im ETC-Test.

Die Ergebnisse der Untersuchungen des Partikulats hinsichtlich dessen Mutagenität sowohl mit (TA98+S9) als auch ohne (TA98-S9) metabolische Aktivierung sind in Abbildung 7-54 zusammengefasst.

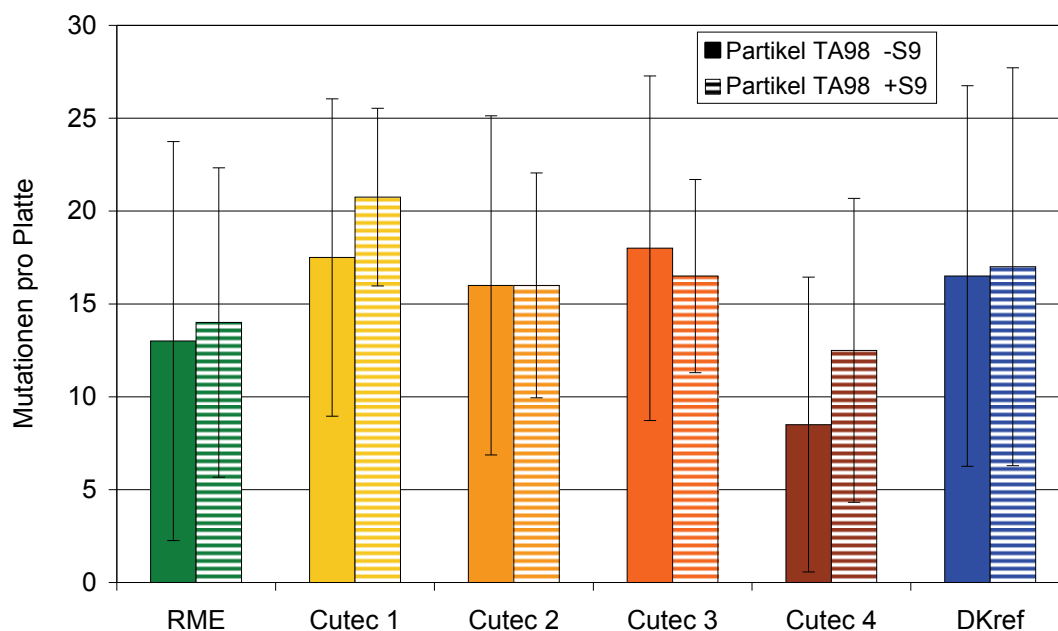


Abbildung 7-54: Einfluss von Kraftstoffen auf die Mutagenität der Partikelextrakte im ETC-Test.

Die geringste Mutagenität bezüglich des Partikulats wurde für Cutec 4 nachgewiesen, während die höchsten Mutagenitäten pro Platte für die Kraftstoffe Cutec 3 und 1 ermittelt wurden. Analog zu den Untersuchungen am OM906LA macht sich für die vier Cutec-Kraftstoffe und für den RME die Aromatenfreiheit bemerkbar. Die Gehalte an PAK lagen für alle verwendeten Cutec-Kraftstoffe bei < 0,1 Gew.%. Durch die geringen PAK-Gehalte in den Kraftstoffen resultieren für die vier Cutec-Kraftstoffe und für RME deutlich niedrigere Mutagenitäten. Aufgrund der relativ hohen Standardabweichungen konnten keine Aussagen bezüglich signifikanter Unterschiede zwischen den einzelnen Kraftstoffen getroffen werden.

Ähnliche Tendenzen wie für das Partikulat wurden für die Kondensate der einzelnen Kraftstoffe erhalten (Abbildung 7-55).

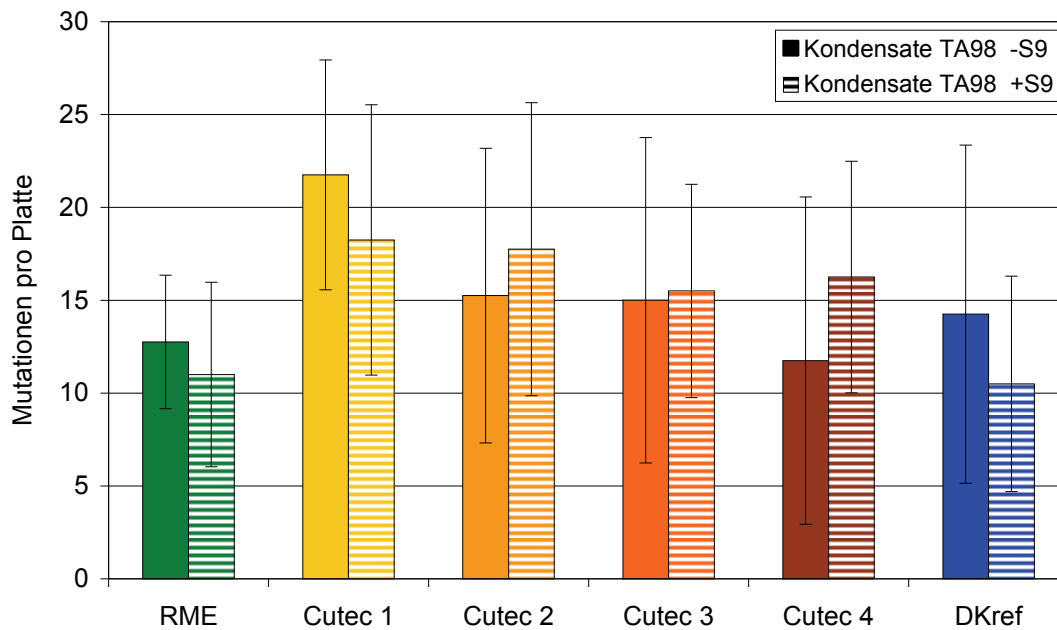


Abbildung 7-55: Einfluss von Kraftstoffen auf die Mutagenität der Kondensate im ETC-Test.

Bei den Untersuchungen ohne metabolische Aktivierung wurden die niedrigsten Mutationen für den Kraftstoff Cutec 4 ermittelt. Cutec 4 wies ohne metabolische Aktivierung leicht niedrigere Werte auf als RME. Für Cutec 1 wurden bei den Messungen ohne metabolische Aktivierung die höchsten Mutagenitäten pro Platte erhalten. Mit metabolischer Aktivierung wiesen die vier Cutec-Kraftstoffe untereinander ähnlich hohe Mutagenitäten auf, die höher lagen im Vergleich zu den Kraftstoffen RME und DK_{ref}.

Wie bereits bei den Messungen des mutagenen Potenzials des Partikulats sind aufgrund der relativ hohen Standardabweichungen keine Aussagen bezüglich signifikanter Unterschiede zwischen den einzelnen Kraftstoffen möglich gewesen.

In weiteren Studien, die nicht Teil dieser Arbeit waren, wurden die Gehalte an verschiedenen PAK an den Partikeln bestimmt (Abbildung 7-56). Dabei wurden ähnliche Tendenzen wie bereits bei den ELPI-Messungen im ETC-Test beobachtet.

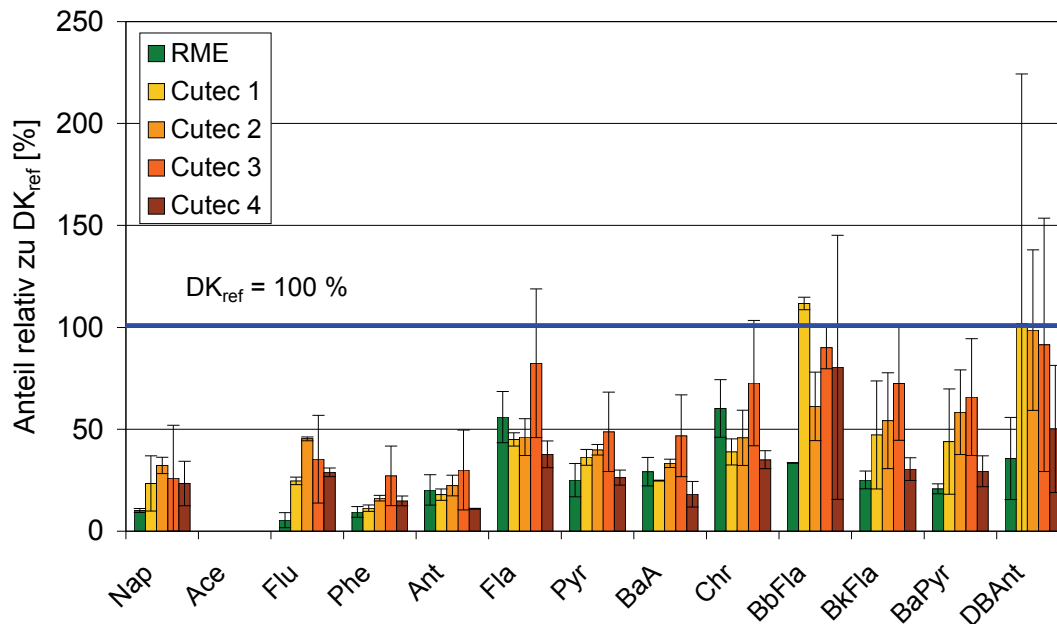


Abbildung 7-56: Anteile der PAK im Verlauf des ETC-Tests relativ zu DK_{ref} (Munack et al., 2008).

Mit zunehmendem Anteil an höhersiedenden Paraffinen (Cutec 3) wurde ein Anstieg der PAK-Werte an den Partikeln festgestellt. Analog dazu wurden die geringsten PAK-Emissionen mit steigendem Anteil an leichtsiedenden Paraffinen (Cutec 1 und 2) nachgewiesen.

Diese Ergebnisse sind, wie im Kapitel 7.2.1 ausgeführt wurde, auf die unvollständige Verbrennung von Kraftstoffen mit hohem Paraffingehalt im Kettenlängenbereich zwischen C_{16} und C_{22} im ETC-Test zurückzuführen. Sowohl die Ergebnisse der PAK-Untersuchungen als auch der Mutagenitäten haben ergeben, dass für aromatenfreie Kraftstoffe Minderungen in den mutagenen Wirkungen durch Erniedrigung der Siedelinie zu erreichen sind. Hier erwies sich Cutec 2 wie bereits zuvor bei den Messungen der limitierten Abgaskomponenten als auch bei den Untersuchungen mit dem ELPI im ETC-Test hinsichtlich der Emissionen als vorteilhaft.

Zusammenfassend wurden lediglich für den Kraftstoff RME zum Teil signifikante Reduktionen in den gesetzlich nicht-limitierten Emissionen erzielt. Die zuvor beobachteten Einflüsse der Kraftstoffzusammensetzung auf die gesetzlich limitierten Emissionen traten mit Ausnahme von RME bei den Messungen mit dem ELPI und dem SMPS im ESC-Test nicht mehr auf. Analog zu den Messungen der PM wurden keine wesentlichen Unterschiede in den Partikelemissionen der verschiedenen Cutec-Kraftstoffe und DK_{ref} im ESC-Test beobachtet. Unterschiede waren lediglich im ETC-Test bei den Messungen mit dem ELPI festzustellen. Hier erwies sich erneut der Kraftstoff Cutec 2 hinsichtlich der Partikel-

anzahlemissionen als vorteilhaft gegenüber den restlichen Cutec-Kraftstoffen. Bei den Untersuchungen der Partikelgrößenverteilung zeigte sich erneut wie bereits bei den Untersuchungen am OM906-Motor der Einfluss eines vorgezogenen Brennbeginns aufgrund der im Vergleich zu den restlichen Kraftstoffen erhöhten Dichte und kinematischen Viskosität von RME sowie des niedrigeren C/H-Verhältnisses im RME, die zu etwa einen Faktor von fünf geringeren Partikelemission aufgrund der verbesserten Verbrennung führten. Aufgrund der hohen Dichte sowie kinematischen Viskosität von RME findet die Injektion von Kraftstoff in den Brennraum zu einem früheren Zeitpunkt statt. Dieser vorgezogene Einspritzbeginn hat zum einen eine längere Vorverbrennungsphase zur Folge, wodurch eine längere Zeit für die Prozesse der Dieselußoxidation zur Verfügung steht. Zum anderen resultiert durch die frühe Verbrennung ein Anstieg der Temperatur und Drücke im Brennraum, diese Faktoren haben ebenfalls einen unmittelbaren Einfluss auf die Oxidationsvorgänge während der Verbrennung und es resultieren geringere Partikelemissionen. Ein weiterer entscheidender Faktor der die Höhe der Partikelemissionen beeinflusst ist der Kohlenstoffgehalt im Kraftstoff. Aus der aktuellen Literatur ist bekannt, dass das C/H-Verhältnis für RME allgemein bei 78/12 liegt, hinzu kommen noch 10 Gew.% Sauerstoff (Myo, 2008). Aufgrund des hohen gebundenen Sauerstoff resultiert für RME ein, bezogen auf den Kraftstoff, niedriger Kohlenstoffanteil. Im Vergleich dazu liegt bei mineralischem Dieselmotorkraftstoff ein höherer Kohlenstoffanteil im Kraftstoff vor (87/13) (Myo, 2008). Durch das niedrigere C/H-Verhältnis werden beim Betrieb mit RME die Rußbildungsprozesse unterdrückt (Kalligeros et al., 2003; Rakopoulos et al., 2004; Zannis et al., 2004; Myo, 2008). Dadurch werden aufgrund einer verbesserten Verbrennung beim Betrieb mit RME niedrigere HC-, CO- und Partikelemissionen erhalten. Insgesamt waren die Mutagenitäten sehr niedrig. Bezüglich des mutagenen Potenzials der einzelnen Kraftstoffe waren jedoch keine Aussagen aufgrund der relativ hohen Abweichungen möglich. Jedoch konnten in weiterführenden Untersuchungen bezüglich der PAK-Gehalte im Abgas, die nicht Teil dieser Arbeit waren, Vorteile für den Kraftstoffe Cutec 2 gegenüber Cutec 3 festgestellt werden. Diese Vorteile können auf die niedrigere Siedelage von Cutec 2 zurückgeführt werden, die zu einer besseren Verdampfung des Kraftstoffs führte und somit eine bessere Vermischung mit der Verbrennungsluft ermöglichte, wodurch niedrigere Partikel- und PAK-Emissionen resultieren. Dadurch sollte von dem Kraftstoff Cutec 2 im Vergleich zu Cutec 3 eine geringere mutagene Wirkung ausgehen. Des Weiteren haben verschiedene in der Literatur dargestellte Untersuchungen beim Betrieb mit GTL ergeben, dass die Mutagenitäten aufgrund der hohen Cetanzahlen und des aromatenfreien Charakters deutlich unterhalb der Emissionen von DK_{ref} und RME liegen (Rantanen et al., 2005; Krahl et al., 2007). Somit ist davon auszugehen, dass posi-

tive Effekte bezüglich der Mutagenitäten auch für die vier synthetischen Cutec-Kraftstoffe zu erwarten sind.

8 Abschließende Betrachtungen zum Design zukünftiger Kraftstoffe

Im Rahmen dieser Arbeit wurden insgesamt neun Kraftstoffe mit unterschiedlichen Kraftstoffformulierungen hinsichtlich ihres Emissionsverhaltens untersucht. Wie in Kapitel 7 gezeigt werden konnte, sind durch geeignete Wahl des Kraftstoffs zum Teil signifikante Minderungen in den Emissionen der gesetzlich limitierten sowie nicht-limitierten Abgasbestandteilen möglich. Somit eröffnet das gezielte Design eines Kraftstoffs die Möglichkeit, auch in Zukunft immer strenger werdende Abgasgesetzgebungen erfüllen zu können. Die zuvor geführten Betrachtungen und Diskussionen führen zu den hier nun vorgestellten abschließenden Aussagen bezüglich eines möglichen Designs zukünftiger Kraftstoffe.

Zukünftige Kraftstoffe sollten dabei mehrere Aspekte erfüllen. Zum einen muss die steigende Nachfrage nach Kraftstoffen gestillt werden, zum anderen erfordert die zunehmende Verschärfung der nationalen und internationalen Gesetzgebungen eine Reduktion der Schadstoffemissionen, die negative Effekte auf die menschliche Gesundheit sowie Auswirkungen auf die Umwelt besitzen. Dabei muss auch die Herstellung der Kraftstoffe insbesondere im Hinblick auf das Potenzial der CO₂-Einsparung mit berücksichtigt werden, um dem anthropogenen Treibhauseffekt entgegenzuwirken.

In den vorangegangenen Untersuchungen wurden mit Ausnahme der NO_x die niedrigsten Werte in den gesetzlich limitierten und nicht-limitierten Emissionen für RME erzielt. Diese sind auf einen vorgezogenen Einspritzbeginn, hervorgerufen durch die hohe Dichte (884 kg/m³) sowie kinematische Viskosität (4,48 mm²/s), und das niedrigere C/H-Verhältnis im Kraftstoff zurückzuführen (Kalligeros et al., 2003; Hofmann et al., 2007; Larsson und Denbratt, 2007; Pabst et al., 2007; Myo, 2008). Aufgrund der für RME im Vergleich zu den übrigen Kraftstoffen höheren Dichte und kinematischen Viskosität erfolgt eine Vorverlegung des Einspritz- sowie des Brennbeginns (Tat und Van Gerpen, 2000). Dies hat eine Erhöhung der Temperatur und Drücke im Brennraum zur Folge. Beide Parameter wirken sich positiv auf die Oxidationsvorgänge im Brennraum aus und bedingen eine Absenkung der HC-, CO- und Partikelemissionen (Mollenhauer und Tschöke, 2007; Hoepke et al., 2008). Gleichzeitig resultiert infolge der Temperaturerhöhung ein Anstieg der NO_x-Emissionen (Tat und Van Gerpen, 2000). Aufgrund der an beiden Motoren beobachteten Grenzwertüberschreitungen in den NO_x-Emissionen ist ein Betrieb mit reinem

RME (B100) in der derzeitigen Kraftstoffformulierung nicht möglich. Des Weiteren tritt beim Betrieb mit B100 die sogenannte Schmierölverdünnung auf, welche die Akkumulation von Kraftstoff im Schmieröl ohne Ausdampfung bezeichnet. Dies ist auf die im Vergleich zu mineralischem Diesekraftstoff höhere kinematische Viskosität und Dichte zurückzuführen, die zu einer schlechteren Zerstäubung des Kraftstoffs führt, welcher sich an den Zylinderwänden niederschlägt und somit in den Schmierölkreislauf gelangt. Aufgrund der im Vergleich zu mineralischem Diesekraftstoff erhöhten Siedelage kann der Kraftstoff nicht ausdampfen und verbleibt im Schmieröl (Luther, 2008). Als Folge dieser Problematik erhalten Fahrzeuge mit Dieselpartikelfilter (DPF), bei denen die aktive Regeneration durch zusätzliches Einspritzen unverbrannten Kraftstoffs in den Zylinder unterstützt wird, keine Freigabe für den Einsatz von Biodiesel (FNR, 2006).

Aus diesem Grund sind Optimierungen des Kraftstoffs hinsichtlich des Siedeverlaufs, der Cetanzahl bzw. des Cetanindex sowie der Dichte und kinematische Viskosität erforderlich, um zukünftige Grenzwerte einhalten zu können und zudem den Einsatz in modernen Motoren mit Abgasnachbehandlung wie DPF zu ermöglichen. Wie in Kapitel 3.2.1.1 ausgeführt wurde, wird die Schadstoffbildung maßgeblich von den Vorgängen während der Einspritzung und Verbrennung beeinflusst. Die Einspritzung des Kraftstoffs ist abhängig von dessen Dichte und kinematischer Viskosität. Der Stoffübergang und -transport wiederum wird vom Siedebereich bzw. dem Verlauf der Siedekurve bestimmt. Die Zündung korreliert mit der Höhe der Cetanzahl bzw. des Cetanindex.

Mit zunehmender kinematischer Viskosität steigt der Durchmesser der zerstäubten Kraftstofftröpfchen bei der Eindüsung, wodurch zum einen tendenziell mehr Kraftstoff in den Brennraum injiziert wird. Zum anderen werden die Kraftstofftröpfchen mit zunehmender Größe nicht vollständig von der Diffusionsflamme erfasst, wodurch höhere Schadstoffemissionen resultieren (Tat und Van Gerpen, 2000; Tat und Van Gerpen, 2003; Alam et al., 2004). Die beiden Parameter Dichte und kinematische Viskosität hängen von der Molekülgröße und der chemischen Struktur ab. Generell nimmt die Dichte und kinematische Viskosität mit zunehmender Kettenlänge und Komplexität zu. Gesättigte Ester haben geringere Dichten und kinematische Viskositäten als weniger stark gesättigte Ester. Der Grad der Sättigung in den Fettsäureketten eines Biodiesels wird durch die Iodzahl zum Ausdruck gebracht. Je niedriger die Iodzahl ist, desto weniger ungesättigte Bindungen liegen in einem Fettsäuremolekül vor (McCormick et al., 2001).

Durch Erhöhung des Sättigungsgrades, der durch die Erniedrigung der Iodzahl zum Ausdruck gebracht wird, resultiert eine Verringerung der Dichte und kinematischen Viskosität. Damit verbunden ist eine Minderung der SOF-Emission zu erwarten, da der Kraftstoff feiner zerstäubt werden kann und sich folglich weniger unverbrannter Kraftstoff an den Zy-

linderwandungen ablagert. Ein weiterer positiver Aspekt hierbei ist, dass generell mit einem höheren Grad der Sättigung der Ketten ein Anstieg der Cetanzahl einhergeht, wodurch der Zündverzug erniedrigt wird. Durch Verkürzen des Zündverzugs wird der Anteil der Homogenverbrennung am Gesamtumsatz herabgesetzt, damit sinkt die maximale Verbrennungstemperatur, so dass die Möglichkeit Stickoxide zu bilden vermindert wird (Garbe, 2002).

Nachteilig dabei ist allerdings, dass mit zunehmendem Grad der Sättigung ein schlechteres Tieftemperatur-Fließverhalten verbunden ist, wodurch der Einsatz von Biodieseln mit niedrigen Iodzahlen nur bedingt möglich ist (McCormick et al., 2001). Dieses Problem kann durch Wahl geeigneter funktioneller Estergruppen gelöst werden. Wie Knothe et al. (2003) berichten, ist es möglich, durch den Austausch der Methylgruppe gegen eine verzweigtere funktionelle Gruppe wie isopropyl oder 2-butyl den Schmelzpunkt herabzusetzen und somit die Kälteeigenschaften von Biodiesel zu verbessern, ohne dass dies Einfluss auf die Cetanzahl hat.

Eine weitere Möglichkeit, niedrigere Schadstoffemissionen zu erzielen, stellt die Kürzung der Kettenlängen dar. Dadurch wird zum einen erreicht, dass die Dichte und kinematische Viskosität herabgesetzt werden. Durch die Kürzung der Kettenlänge ist es somit möglich, NO_x -neutrale Kraftstoffe herzustellen, ohne dass dies einen signifikanten Einfluss auf die Partikelemissionen hat (McCormick et al., 2001). Ein weiterer positiver Aspekt hierbei ist, dass mit Erniedrigung der Kettenlänge der Siedeverlauf des Kraftstoffs direkt beeinflusst werden kann, wodurch Möglichkeiten gegeben sind, die Probleme der Schmierölverdünnung und der Regeneration von DPF in den Griff zu bekommen. In Abbildung 8-1 sind die Siedeverläufe für DK_{ref} und vier verschiedene Biodiesel dargestellt.

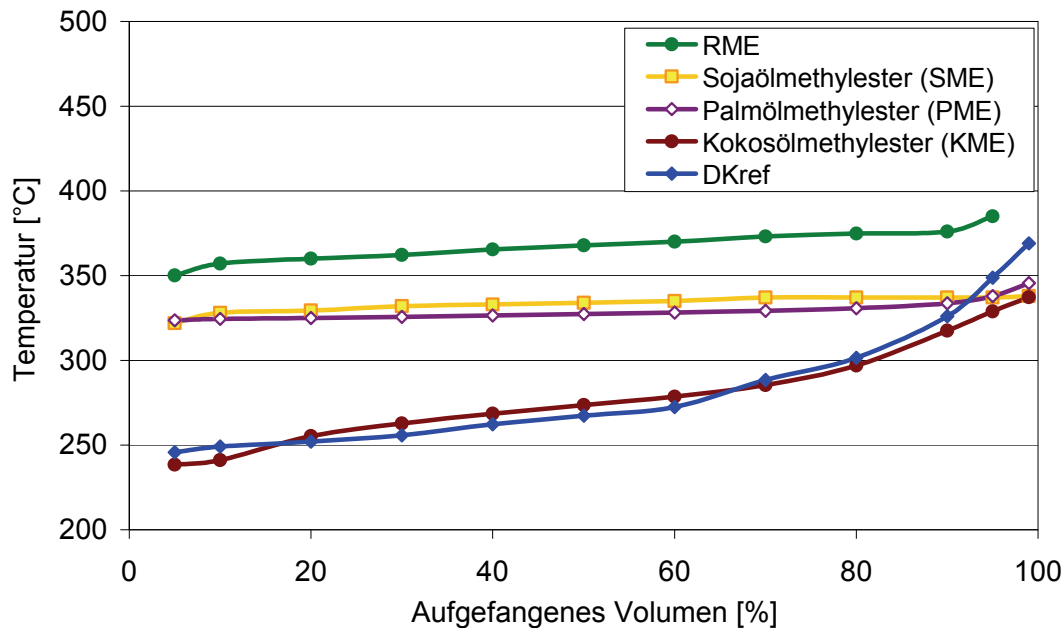


Abbildung 8-1: Siedeverläufe für DK_{ref} und vier verschiedene Biodiesels (Krahl et al., 2007).

Am Beispiel des Kokosmethylesters (KME), der eine kürzere Kettenlänge (C_{12}) aufweist im Vergleich zu den übrigen Biodieseln (C_{16} bis C_{18}), ist zu erkennen, dass die Siedelinie durch Kürzen der Kettenlänge gezielt dem Siedeverlauf von mineralischem Dieselkraftstoff angepasst werden kann.

Neben seinem niedrigeren Siedeverlauf im Vergleich zu den restlichen Biodieseln liegt im KME ein hoher Grad an Sättigung vor, der sich in einer Iodzahl von 26 g Iod/100 g und einer Cetanzahl von 59,9 widerspiegelt. Des Weiteren werden mit zunehmender Sättigung die Dichte von 886 (SME) auf 873 kg/m³ und die kinematische Viskosität von 4,3 (SME) auf 2,86 mm²/s herabgesetzt. Dies hat wie zu erwarten eine Verminderung sowohl in den NO_x- als auch in den PM-Emissionen zur Folge (Abbildung 8-2).

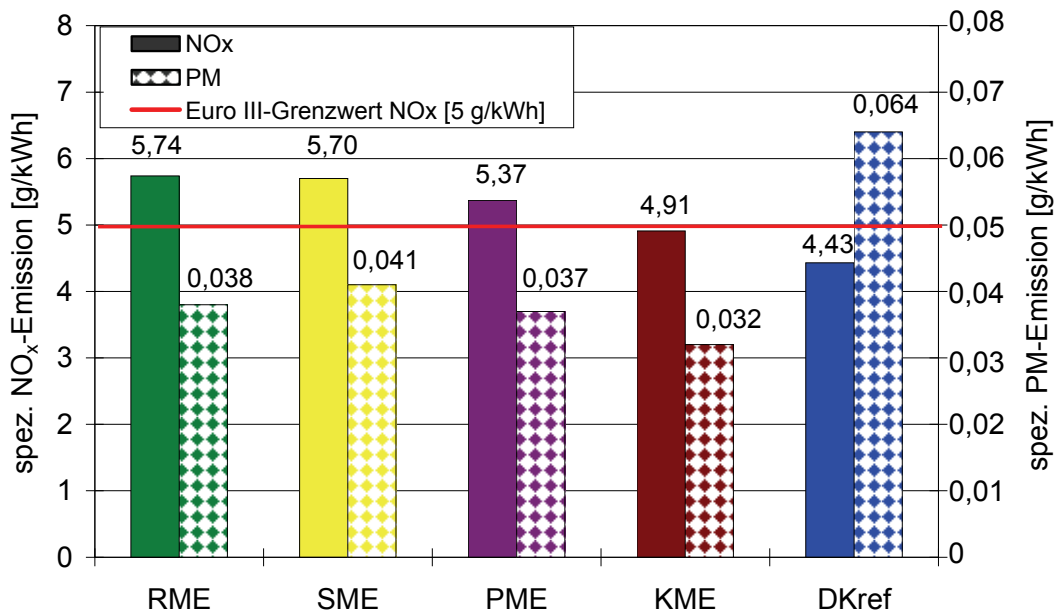


Abbildung 8-2: PM- und NO_x-Emissionen für DK_{ref} und vier verschiedene Biodiesel im ESC-Test (OM906LA).

In Korrelation mit den Iod- und Cetanzahlen werden für RME und SME die höchsten Werte sowohl in den NO_x- als auch in den PM-Emissionen beobachtet.

Iodzahl: SME (129) > RME (115) > PME (64) > KME (26)

Cetanzahl: PME (65,9) > KME (59,9) > RME (54,5) > SME (51,1)

Die Einsatzfähigkeit von KME als Kraftstoff wird durch dessen niedrigeren CFPP-Wert (Cold Filter Plugging Point), der ein Maß für die Kälteeigenschaften darstellt, limitiert. Für KME liegt der CFPP-Wert bei -10°C, somit sind nach Maßgaben der Kraftstoffnorm DIN EN 14214 die Einsatzmöglichkeiten von KME nur auf den Zeitraum von April bis September begrenzt. Für RME, der einen CFPP-Wert von -14°C aufweist, ist die Verwendung, mit Ausnahme der Zeit von November bis März, fast im gesamten Jahr möglich. Einen weiteren begrenzenden Faktor stellt die Produktionskapazität von KME dar. Auf den Philippinen werden pro Jahr etwa 137000 t Biodiesel aus Kokosnussöl bereitgestellt. Dies entspricht ca. 3% der Biodieselproduktion aus Rapsöl in Deutschland (UFOP, 2007; VDB, 2009). Unter diesen Gesichtspunkten könnte ein künftiger Biodiesel auf der Basis von Rapsöl geschaffen werden, der durch entsprechende chemische Modifikation (Erhöhung des Sättigungsgrades, Kettenlängenverkürzung und Verwendung entsprechender Estergruppen) auch zukünftige gesetzliche Anforderungen hinsichtlich niedriger Partikel- und NO_x-

Emissionen erfüllt. Im Hinblick auf die begrenzten Erdölvorkommen sind Biodiesel (Biokraftstoffe der ersten Generation) jedoch nicht in der Lage, die erdölbasierten Dieselmotorkraftstoffe vollständig zu ersetzen.

Im Gesamtkontext können konventionelle Biokraftstoffe der ersten Generation im besten Fall nur etwa 10% des Kraftstoffbedarfs decken (Edwards et al., 2004). Für Biokraftstoffe liegt zum einen die Mengenbegrenzung in der Biomasse-Produktivität aufgrund einzuhaltender Fruchtfolgen und der Verfügbarkeit von land- und forstwirtschaftlichen Flächen. Darüber hinaus hat Biomasse den Bedarf an Nahrungsmitteln zu decken und kommt zudem für die Wärme und Elektrizitätserzeugung zum Einsatz (Schaub, 2006). Biodiesel können jedoch als Kraftstoffblend in konventionellem erdölbasierten Dieselmotorkraftstoff oder FT-Kraftstoffen optimal eingesetzt werden, wodurch, wie in Kapitel 7.2 gezeigt werden konnte, ebenfalls Reduktionen in den Schadstoffemissionen zu erzielen sind.

Synthetische Kohlenwasserstoffe stellen hochwertige Kraftstoffe bezüglich Schwefel- und Aromatengehalt sowie der Cetanzahl dar (Schaub und Unruh, 2002). Wie in den Messungen am MAN-Motor gezeigt werden konnte, kann durch eine gezielte Kraftstoffformulierung das Emissionsverhalten des Kraftstoffs beeinflusst werden. Wie in Kapitel 7.2.4 ausgeführt wurde hat das C/H-Verhältnis einen Einfluss auf die adiabatische Flammentemperatur. Da mit steigendem C/H-Verhältnis eine höhere Wärmefreisetzung einhergeht, sind für paraffinische Kohlenwasserstoffe niedrigere NO_x -Emissionen als für olefinische Kraftstoffkomponenten zu erwarten (Szybist et al. 2005). Des Weiteren werden durch Erhöhung des Paraffingehaltes im Kraftstoff hohe Cetanzahlen erhalten, die aufgrund der Verkürzung des Zündverzuges zu einer schadstoffärmeren Verbrennung führen (Mineralölforum, 2000). Dabei nimmt die Cetanzahl generell mit abnehmender Verzweigung zu (Rath, 1997).

Im Rahmen dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass für einen Kraftstoff mit ausgeglichenem Paraffingehalt im Kettenlängenbereich zwischen C_{11} und C_{15} sowie C_{16} bis C_{22} die niedrigsten Emissionen erzielt werden können. Dieser Kraftstoff wies eine hohe Cetanzahl (61,1) auf. Diese erhöhte Cetanzahl hatte einen unmittelbaren Einfluss auf die gemessenen Emissionen. Sowohl die NO_x - als auch die PM-Emissionen waren niedriger im Vergleich zum mineralischen Dieselmotorkraftstoff. Es ist also möglich, durch die Kraftstoffformulierung den Partikel- NO_x -Tradeoff kraftstoffseitig in den Griff zu bekommen. Wie auch die Biokraftstoffe der ersten Generation sind synthetische auf dem Fischer-Tropsch-Verfahren beruhende Kraftstoffe frei von Aromaten, wodurch insbesondere im Hinblick auf die PAK eine niedrigere mutagene Wirkung resultiert (Kappos et al., 2003; EPA, 2004; Stöger und Schulz, 2004; Nel et al., 2006).

Als Reinkraftstoff können FT-Kraftstoffe aufgrund der niedrigen Dichte (796 bis 814,2 kg/m³) allerdings nicht eingesetzt werden, da sie in dieser Kraftstoffqualität die nach DIN EN 590 erforderliche Dichte von 820 - 845 kg/m³ nicht einhalten. Nach DIN EN 590 ist jedoch für synthetische Kraftstoffe eine Beimischung von bis zu 20 Vol.% zu mineralischem Dieselmkraftstoff erlaubt.

Kohlenwasserstoffe aus dem Fischer-Tropsch-Verfahren sind grundsätzlich aus allen kohlenstoffhaltigen Rohstoffen in gleicher Qualität herstellbar. Als alternativer Rohstoff zum Erdöl steht Erdgas (Gas-to-Liquid, GTL) in größeren Mengen (183 T/m³ weltweit) zur Verfügung (BGR, 2008). FT-Kraftstoffe können aber auch aus Biomasse (Biomass-to-Liquid, BTL) und Kohle (Coal-to-Liquid, CTL) hergestellt werden. Erfahrungen aus großtechnischen Anlagen liegen bislang lediglich für die Rohstoffe Erdgas und Kohle vor. Die globalen Kapazitäten sind jedoch begrenzt. So gehen Nylund et al. (2008) davon aus, dass die Bereitstellung von GTL bis 2015 etwa 10% des europäischen Dieselmkraftstoffbedarfs decken wird. GTL wird bereits heute in Malaysia und Süd-Afrika in Großanlagen bereitgestellt. Weitere Produktionsstätten sind bereits im Entstehungsprozess wie beispielsweise im mittleren Osten in Qatar. Biokraftstoffe der zweiten Generation wie BTL werden analog zu den Kraftstoffen der ersten Generation aufgrund der Mengenbegrenzung und der Verfügbarkeit land- und forstwirtschaftlicher Flächen nur wenige Prozentpunkte (maximal 5%) der Bereitstellung ausmachen.

Des Weiteren muss die CO₂-Bilanz (Well-to-Wheel) bei der Herstellung der unterschiedlichen Alternativkraftstoffe mit berücksichtigt werden. Um den anthropogenen Treibhauseffekt zu verringern, sollten Kraftstoffe bereit gestellt werden, die eine Einsparung von CO₂-Emissionen gegenüber erdölbasierten Dieselmkraftstoff ermöglichen. Synthetische Kraftstoffe aus fossilen Rohstoffen sind aufgrund hoher zusätzlicher CO₂-Emissionen bei der Herstellung (vor allem bei Kohle) nicht anzuraten (Larsson und Denbratt, 2007). FT-Kraftstoffe die hingegen aus Abfällen der Holz- und Forstwirtschaft gewonnen werden (Biokraftstoffe der zweiten Generation), können die CO₂-Emissionen im Vergleich zu fossilem Dieselmkraftstoff um bis zu 90% senken; für RME liegen die Einsparungen um etwa 50% (Abbildung 8-3).

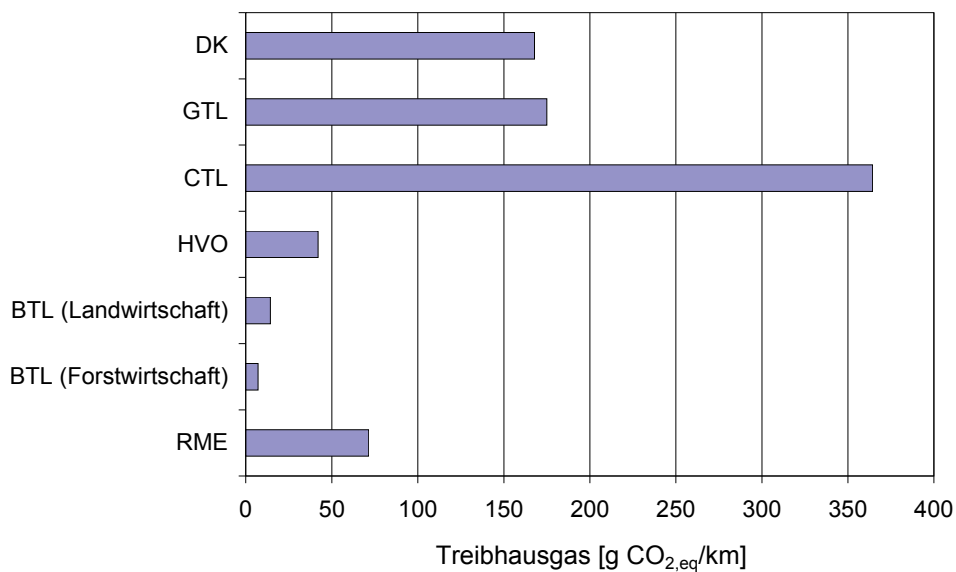


Abbildung 8-3: Well-to-Wheel Treibhausgasemissionen für Dieselmotorkraftstoff und alternative Kraftstoffe (Larsson und Denbratt, 2007).

Aus langfristiger Sicht müssten kohlenstoffhaltige Kraftstoffe auf dem Photosynthese-Kohlenstoffkreislauf basieren, um die Verknappung fossiler Energierohstoffe zu verlangsamen und um den Anstieg der CO₂-Konzentration in der Atmosphäre zu verhindern.

Erdöl-Kraftstoffe werden aus heutiger Sicht bis mindestens 2030 bestimmend bleiben. Biokraftstoffe der zweiten Generation werden erst in ca. 5-10 Jahren verfügbar sein, dann allerdings nur in relativ kleinen Mengen (wenige Prozentpunkte des heutigen Kraftstoffbedarfs) (Pabst et al., 2007). Aus diesem Grund ist bei gewünschtem Einsatz von biogenen Kraftstoffen, wie er in der EU-Richtlinie 2003/30/EG gefordert wird, die Nutzung von Biokraftstoffen der ersten Generation weiterhin erforderlich.

Aufgrund der begrenzten Ölvorkommen ist es erforderlich, den Anteil des nichtfossilen Kraftstoffanteils von derzeit 5% weiter zu erhöhen (Pabst et al., 2007). Um zum einen den Anteil alternativer Kraftstoffe im Kraftstoffsegment zu fördern und zum anderen Emissionsminderungen herbeizuführen, sollte ein zukünftiger Kraftstoff einen Blend aus alternativen Kraftstoffen und mineralischem Dieselmotorkraftstoff darstellen, der auf die Anforderungen des Motors und des Abgasnachbehandlungssystems abgestimmt ist. Mittelfristig ist eine Beimischung von 10% Biodiesel und je nach den bereitgestellten Mengenpotenzialen eine Beimischung von bis zu 10% GTL denkbar. Längerfristig sollte der Anteil an biogenen Kraftstoffen durch Beimischung von BTL weiter erhöht werden, um somit eine CO₂-Einsparung zu erreichen.

Um kraftstoffseitige Emissionsminderungen erzielen zu können, sind an einen zukünftigen Kraftstoffblend Bedingungen bezüglich der Parameter Dichte, kinematische Viskosität, Cetanzahl, Aromatengehalt, Iodzahl (für Biodiesel) und dem Siedeverlauf geknüpft, die über eine entsprechende Kraftstoffformulierung zu erreichen sind.

Zusammenfassend sollte der Kraftstoffblend eine Cetanzahl von mindestens 60 aufweisen, um dadurch eine schadstoffärmere Verbrennung zu erreichen. Um eine feine Zerstäubung und damit eine homogenere Verbrennung zu erzielen, sollte die Dichte des Kraftstoffs zwischen 820 und 830 kg/m³ und die kinematische Viskosität zwischen 3 und 4 mm²/s liegen. Um die gewünschten Cetanzahlen und Dichten bzw. kinematische Viskositäten erreichen zu können, sind an die einzelnen Kraftstoffkomponenten Anforderungen bezüglich der chemischen Struktur geknüpft. Dazu sollte die Biodieselskomponente einen hohen Grad an Sättigung aufweisen (Iodzahl: 20 bis 30). Durch Verkürzung der Kettenlänge (C₁₂) kann zudem der Siedeverlauf dem des mineralischen Dieselskraftstoffs angepasst werden.

Die synthetischen Kraftstoffkomponenten sollten einen ausgeglichenen Anteil an geradlinigen paraffinischen Komponenten im Kettenlängenbereich zwischen C₁₁ und C₁₅ sowie C₁₆ und C₂₂ aufweisen, um somit die Anforderungen bezüglich der Cetanzahl erfüllen zu können und eine Dichte von mindestens 808 kg/m³ zu erhalten.

Die eingesetzte mineralische Basiskomponente (fossiler DK) sollte einen möglichst niedrigen PAK-Gehalt (< 1 Gew.%) aufweisen. Wie in den Kapiteln 7.1.8 sowie 7.2.6 gezeigt werden konnte, ist mit zunehmendem PAK-Gehalt im Kraftstoff ein Anstieg in den Mutationen verbunden. Für aromatenfreie Kraftstoffe (Biodiesel und synthetische Kraftstoffe) bzw. für Kraftstoffe mit PAK-Gehalten von < 1 Gew.% wurden in den hier vorgestellten Untersuchungen die geringsten mutagenen Effekte nachgewiesen.

Da der Schwefelgehalt eines Kraftstoffs unmittelbar an der Bildung von Partikeln beteiligt ist, sollte die mineralische Basiskomponente zudem einen möglichst geringen Schwefelgehalt von ≤ 2 ppm aufweisen. Wie in den Untersuchungen am OM906LA gezeigt werden konnte, werden auch für schwefelarme Kraftstoffe, die Schwefelgehalte von 7,6 ppm aufweisen, beim Betrieb mit einem Oxidationskatalysator Nukleationspartikeln im Größenbereich zwischen 10 und 30 nm generiert. Um die Bildung dieser ultrafeinen Partikel zu unterdrücken, ist eine weitere Herabsetzung des Schwefelgehaltes weit unter 10 ppm erforderlich.

Mit einem entsprechenden Kraftstoffblend, der die oben aufgeführten Bedingungen erfüllt, sollten kraftstoffseitige Minderungen sowohl der gesetzlich limitierten Abgaskomponenten als auch der nicht-limitierten Emissionen möglich sein. Somit können durch entsprechende Kraftstoffformulierungen die negativen Effekte der Dieselmotoremissionen auf die Ge-

sundheit sowie die Umwelt deutlich vermindert und zudem auch zukünftige Abgasgrenzwerte eingehalten werden.

9 Glossar

9.1 Abkürzungen

AGR	Abgasrückführung
AGS	Ausschuss für Gefahrstoffe
B5Ult	Aral Ultimate Diesel mit 5% RME
BP	Betriebspunkt
BTL	Biomass-to-Liquid
CLD	Chemilumineszenz-Detektor
CO	Kohlenstoffmonoxid
CPC	Condensation Particle Counter
cpsi	Cells per square inch (Zellen pro Quadratinch)
DK _{ref}	Referenzdieselmotorkraftstoff
DMA	Differential Mobility Analyzer
EG	Europäische Gemeinschaft
ELPI	Electrical Low Pressure Impactor
EPA	US-Environmental Protection Agency
ESC	European Stationary Cycle
ETC	European Transient Cycle
EU	Europäische Union
FID	Flammenionisations-Detektor
FT	Fischer-Tropsch
GC	Gaschromatographie
GI	Gleichung
GTL	Gas-to-Liquid
HC	Kohlenwasserstoff
IC	Ionenchromatographie
ISF	Insoluble Fraction (unlösliche Fraktion)
KI	Konfidenzintervall
Kin	Kinematisch
LII	Laserinduzierte Inkandeszenz
MAK	Maximale Arbeitsplatz-Konzentration
MFC	Mass Flow Controller (Massenflussregler)
MOUDI	Micro-Orifice Uniform-Deposit Impactor
n.b.	Nicht bestimmt

NDIR	Nicht disperses Infrarotlicht
NO _x	Stickstoffoxide (NO + NO ₂)
PAK	Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe
PM	Partikelmasse
PMP	Particle Measurement Programme
Ppm	Parts per million
QCM	Quartz Crystal Microbalance
REM	Rasterelektronenmikroskop
RME	Rapsölmethylester
ROS	Reaktive Sauerstoffspezies
S	Sättigungsverhältnis
SMPS	Scanning Mobility Particle Sizer
SOF	Soluble Organic Fraction (organisch lösliche Fraktion)
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
TEOM	Tampered Element Oscillating Microbalance
TRGS	Technische Regeln für Gefahrstoffe
Ultimate	Aral Ultimate Diesel
UV	Ultraviolett
VDI	Verein Deutscher Ingenieure
Vol.-%	Volumenprozent
V-Power	Shell V-Power
vTI	Johann Heinrich von Thünen-Institut
WSF	Water Soluble Fraction (wasserlösliche Fraktion)

9.2 Formelzeichen und Einheiten

A_q	Querschnittsfläche	$[m^2]$
A	Amplitude der Gauß-Funktion	$[-]$
B	Breite der Gauß-Funktion	$[-]$
B	Beweglichkeit	$[m^2/sV]$
b_i	Beweglichkeit der Ionen	$[m^2/sV]$
C	Konzentration	$[mg/m^3]$
C_C	Cunningham-Faktor	$[-]$
c_W	Widerstandsbeiwert	$[-]$
d_{ae}	aerodynamischer Durchmesser	$[m]$
$d_{\ddot{a}q}$	Äquivalentdurchmesser	$[m]$
d_D	Düsendurchmesser	$[m]$
d_{el}	elektrischer Mobilitätsdurchmesser	$[m]$
d_P	Partikeldurchmesser	$[m]$
E	elektrische Feldstärke	$[V/m]$
E_0	elektrische Feldstärke	$[V/m]$
E	Elementarladung	$[C]$
F	Kraft	$[N]$
F_E	elektrostatische Kraft	$[N]$
F_W	Widerstandskraft	$[N]$
G	Erdbeschleunigung	$[m/s^2]$
K	Boltzmann-Konstante	$[Nm/K]$
L	mittlere freie Weglänge	$[m]$
L_t	thermophoretische Verluste	$[-]$
MPF	Gesamtmasse auf den Partikelfiltern	$[mg]$
N	Anzahl der Elementarladungen	$[-]$
N_0	Ionenkonzentration	$[mol/m^3]$
N_D	Anzahl der Impaktordüsen	$[-]$
P_i	Leistung im Betriebspunkt i	$[kW]$
PM	spezifische Partikelemission	$[mg/kWh]$
q_{diff}	Partikelladung durch Diffusion	$[C]$
q_{feld}	Feldaufladung	$[C]$
q_i	Abgasverdünnungsverhältnis im Betriebspunkt i	$[-]$
Re	Reynoldszahl	$[-]$
Stk_{50}	Stokeszahl	$[-]$

T	Temperatur	[K]
T_0	Temperatur am Nullpunkt der Celsiusskala	[K]
T_{in}	Temperatur am Einlass	[K]
T_{out}	Temperatur am Auslass	[K]
T	Verweilzeit der Partikel in der Aufladezone	[ms]
T	Retentionszeit	[Min]
$V(T)$	Volumen bei T	[m ³]
V_D	Volumenstrom	[m ³ /s]
V''_{ASi}	Abgasvolumenstrom im Betriebspunkt i	[m ³]
V_{SAM}	Gesamtprobevolumen	[m ³]
$V_{SAM,i}$	Gesamtprobevolumen im Betriebspunkt i	[m ³]
WF_i	Wichtungsfaktor des Betriebspunktes i	[-]
w_S	Sinkgeschwindigkeit	[m/s ²]
w_{Sae}	Sinkgeschwindigkeit einer Kugel mit Einheitsdichte	[m/s ²]
Z	elektrische Mobilität	[m ² /sV]
Z	Zentrum der Gauß-Funktion (x-Achsenabschnitt)	[-]
χ	Formfaktor	[-]
ϵ_0	Dielektrizitätskonstante	[As/Vm]
ϵ_P	Dielektrizitätskonstante des Partikels	[As/Vm]
η_m	dynamische Viskosität des umgebenden Gases	[kg/ms]
λ	örtliches Luftverhältnis	[-]
λ_W	Wellenlänge	[nm]
v	Driftgeschwindigkeit	[m/s]
v_i	mittlere thermische Partikelgeschwindigkeit	[m/s]
ρ_0	Einheitsdichte	[g/cm ³]
ρ_G	Dichte des umgebenden Gases	[g/cm ³]
ρ_P	Partikeldichte	[g/cm ³]

10 Literatur

- Abdul-Khalek, I.S., Kittelson, D.B., Graskow, B.R., Wei, Q., Brear, F. (1998a). Diesel Exhaust Particle Size: Measurement Issues and Trends. SAE paper 980525
- Abdul-Khalek, I.S., Kittelson, D.B., Brear, F. (1998b). Diesel Trap Performance: Particle Size Measurements and Trends. SAE paper 982599
- Abdul-Khalek, I.S., Kittelson, D.B., Brear, F. (1999a). The Influence of Dilution Conditions on Diesel Exhaust Particle Size Distribution Measurement. SAE paper 1999-01-1142
- Abdul-Khalek, I.S. (1999b). Influence of Dilution Conditions on Diesel Exhaust Nanoparticle Emissions: Experimental Investigation and Theoretical Assessment. Dissertation, University of Minnesota
- Abdul-Khalek, I.S., Kittelson, D.B., Brear, F. (2000). Nanoparticle Growth During Dilution and Cooling of Diesel Exhaust: Experimental Investigation and Theoretical Assessment. SAE paper 2000-01-0515
- Agarwal, A.K. (2007). Biofuels (alcohols and biodiesel) applications as fuels for internal combustion engines. Progress in Energy and Combustion Science 33, 233-271
- Akard, M., Oestergaard, K., Chase, R.E., Richert, J.O., Fuksushima, H., Adachi, M. (2004). Comparison of an Alternative Particulate Mass Measurement with Advanced Microbalance Analysis. SAE paper 2004-01-0589
- Alam, M., Song, J., Acharya, R., Bochman, A., Miller, K. (2004). Combustion and Emissions Performance of Low Sulfur, Ultra Low Sulfur and Biodiesel Blends in a DI Diesel Engine. SAE paper 2004-01-3024
- Ames, B.N., McCann, J., Yamasaki, E. (1975). Method for Detecting Carcinogens and Mutagens with the Salmonella/Mammalian Microsome Mutagenicity Test. Mutation Research 31, 347-364
- Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaft 2001/C13 E13. (2001). Vorschlag für eine Richtlinie des Europäischen Parlaments und des Rates über die Qualität von Otto- und Dieselmotoren und zur Änderung der Richtlinie 98/70/EG.
- Amtsblatt der Europäischen Union, L123, 42, Brüssel 2003.

- Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaft 692/2008. (2008). Zur Durchführung und Änderung der Verordnung (EG) Nr. 715/2007 des Europäischen Parlaments und des Rates über die Typengenehmigung von Kraftfahrzeugen hinsichtlich der Emissionen von leichten Personenkraftwagen und Nutzfahrzeugen (Euro 5 und Euro 6) und über den Zugang zu Reparatur- und Wartungsinformationen für Fahrzeuge.
- Andersson, J., Preston, H., Warrens, C., Brett, P. (2004). Fuel and Lubricant Effects on Nucleation Mode Particle Emissions From a Euro III Light Duty Diesel Vehicle. SAE paper 2004-01-1989
- Appel, J., Bockhorn, H., Frenklach, M. (2000). Kinetic Modeling of Soot Formation with Detailed Chemistry and Physics: Laminar Premixed Flames of C₂ Hydrocarbons. Combustion and Flame 121, 122-136
- Armas, O, Ballesteros, R, Gómez, A (2001) Morphological Analysis of Particulate Matter Emitted by a Diesel Engine Using Digital Image Analysis Algorithms and Scanning Mobility Particle Sizer. SAE paper 2001-01-3618
- Atkinson, R. (2000). Atmospheric chemistry of VOCs and NO_x. Atmospheric Environment 34, 2063-2101
- Aufdenblatten, S., Schänzlin, K., Bertola, A., Mohr, M., Przybilla, K., Lutz, T. (2002). Charakterisierung der Partikelemission von modernen Verbrennungsmotoren. MTZ 11, 962-974
- Baltensperger, U. (2008). Primary and Secondary Organic Aerosols from Diesel Engines. 12th ETH Conference on Combustion Generated Particles.
- van Basshuysen, R, Schäfer, F. (2002) Handbuch Verbrennungsmotor. 2. Auflage, Vieweg Verlag, Wiesbaden
- van Basshysen, R., Schäfer, F. (2004). Lexikon Motorentechnik. 1. Auflage, Vieweg Verlag, Wiesbaden
- BGR (Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe) (2008). Energiestudie 2007: Überblick. Zu finden unter: http://www.bgr.bund.de/cln_101/nn_331084/DE/Themen/Enegie/Erdgas/energiestudie__erdgas.html, [zitiert am 28.11.2008]

- Baulch, D.L., Cobos, C.J., Cox, A.M., Frank, P., Haymann, G., Just, T., Kerr, J.A., Murrels, T., Pilling, M.J., Tse, J., Walker, R.W., Warnatz, J. (1991). Compilation of Rate Data for Combustion Modelling. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 22, Supplement, 847
- Baumbach, G. (1993). *Luftreinhaltung: Entstehung, Ausbreitung und Wirkung von Luftverunreinigungen – Messtechnik, Emissionsminderung und Vorschriften*. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York
- Baumgard, K. (1995). *The Effect of Fuel and Engine Design on Diesel Exhaust Particle Size Distributions*. Dissertation, Michigan Technological University
- Bechmann, O., Carli, S., Engeler, W., Garbe, T., Lach, G., Ryan, L., Schindler, K.-P. (2002). Partikelemission und -messung aus Sicht des Anwenders: heute und morgen. Zu finden unter <<http://oica.net/wp-content/uploads/annex-5-6-vw.pdf>>, [zitiert am 19.12.2007]
- Beck-Speier, I., Dayal, N., Karg, E., Maier, K.L., Schumann, G., Schulz, H., Semmler, M., Takenaka, S., Stettmaier, K., Bors, W., Ghio, A., Samet, J.M., Heyder, J. (2005). Oxidative Stress and Lipid Mediators Induced in Alveolar Macrophages by Ultrafine Particles. *Free Radical Biology and Medicine* 38, 1080-1092
- Bernemyr, H. Particle Number Measurements in Diesel Engine Exhaust. TSI-Seminar, 03.04.2008, Hannover
- Bhatia, R., Lopipero, P., Smith, A.H. (1998). Diesel Exhaust Exposure and Lung Cancer. *Epidemiology* 9, 84-91
- Bischof, O.F., Tuomenoja, H. (2003). Messung von Blow-by-Gaspartikeln. *Motortechnische Zeitschrift* 7-8, 586-591
- Bock, K.W., Degen, G.H., Foth, H., Kahl, R., Kappus, H., Neumann, H.G., Oesch, F., Schulte-Hermann, R. (1998). Ozon. Stellungnahme der Beratungskommission der Sektion Toxikologie der DGPT. *DGPT-Forum* 22, 19-25
- Bockey, D. (2006). Biodiesel und pflanzliche Öle als Kraftstoffe – aus der Nische in den Kraftstoffmarkt. Stand und Entwicklungsperspektiven. Informationsbroschüre der UFOP (Union zur Förderung von Öl und Proteinpflanzen)
- Bockhorn, H. (1994). *Soot Formation in Combustion: Mechanisms and Models*. Springer Verlag, Berlin

- Borman, G.L., Ragland, K.W. (1998). Combustion Engineering. McGraw-Hill Science, Boston, Massachusetts
- Bosch (2007). Kraftfahrtechnisches Taschenbuch. 26. Auflage, Vieweg Verlag, Wiesbaden
- Robert Bosch GmbH (2008). Dieselmanterteile weltweit. Zu finden unter <<http://rbk.bosch.de/de/leistungverbrauchemissionen/dieselsysteme/aktuell/dieselweltkarte.html>>, [zitiert am 27.10.2008]
- Brandenberger, S., Mohr, M., Grob, K., Neukom, H.P. (2005). Contribution of Unburned Lubricating Oil and Diesel Fuel to Particulate Emission from Passenger Cars. Atmospheric Environment 39, 6985-6994
- Breuer, H. (1989). Dtv-Atlas zur Chemie. Band 2: Organische Chemie und Kunststoffe. 4. Auflage, Deutscher Taschenbuchverlag, München
- Bünger, J., Krah, J., Franke, H.U., Munack, A., Hallier, E. (1998). Mutagenic and Cytotoxic Effects of Exhaust Particulate Matter of Biodiesel Compared to Fossil Diesel Fuel. Mutation Research 415, 13-23
- Bünger, J., Müller, M.M., Krah, J., Baum, K., Weigel, A., Hallier, E., Schulz, T.G. (2000a). Mutagenicity of Diesel Engine Particles from Two Fossil and Two Plant Oil Fuels. Mutagenesis 15, 391 - 397
- Bünger, J., Krah, J., Baum, K., Schröder, O., Müller, M., Westphal, G., Ruhnau, P., Schulz, T., Hallier, E. (2000b). Comparison of Diesel Engine Emissions from Biodiesel and Petrol Diesel Fuel: Particle Size and Number Analysis, Cytotoxic and Mutagenic Effects. Archives of Toxicology 74, 490-498
- Bünger, J., Krah, J., Stein, H., Müller, M. (2003a). Partikelemissionen und Mutagenität von herkömmlichem Dieselmkraftstoff, schwedischem Dieselmkraftstoff MK1 und Biodiesel. Landbauforschung Völknerode, Sonderheft 239, 115-120
- Bünger, J., Krah, J., Schröder, O., Müller, M., Hallier, E. (2003b). Anstieg der Mutagenität von Dieselmotoremissionen unter Volllast durch Abgasnachbehandlung mit einem Oxidationskatalysator. Arbeitsmedizin, Sozialmedizin, Umweltmedizin 38, 150
- Bünger, J., Krah, J., Weigel, A., Schröder, O., Bröning, T., Müller, M., Hallier, E., Westphal, G. (2006). Influence of Fuel Properties, Nitrogen Oxides, and Exhaust Treatment by an Oxidation Catalytic Converter on the Mutagenicity of Diesel Engine Emissions. Archives of Toxicology 80, 540-546

- Burtscher, H. (1999). Messverfahren und Messgeräte zur Feinpartikelanalytik. Haus der Technik-Seminar: Feinpartikelemissionen von Verbrennungsmotoren, München
- Burtscher, H., Baltensperger, U., Bukowicki, N., Hüglin, C., Mohr, M., Matter, U., Nyeki, S., Schmatloch, V., Streit, N., Weingartner, E. (2001). Separation of Volatile and Non-Volatile Aerosol Fractions by Thermodesorption: Instrumental Development and Applications. *Journal of Aerosol Science* 32, 427-442
- Burtscher, H. (2004). Eigenschaften von Verbrennungspartikeln. In: Minimierung der Partikelemissionen von Verbrennungsmotoren. Expert Verlag, Essen
- Burtscher, H. (2005). Physical Characterization of Particulate Emissions from Diesel Engines: a Review. *Aerosol Science* 36, 896-932
- BUWAL-Bericht (2000). Partikelausstoss von benzinbetriebenen Personenwagen - Untersuchungen zur Partikelanzahl und -masse sowie den Messverfahren.
- Caines, A., Haycock, R. (1996). Automotive Lubricants Reference Book. Society of Automotive Engineers
- Cartellieri, W., Tritthart, P. (1985). Particulate Analysis of Light Duty Diesel Engines (IDI & DI) With Particular Reference of the Lube Oil Particulate Fraction. SAE paper 840418.
- Chai, M., Tzillah, A., Lu, M. (2007). The Preliminary Compositional Analysis of Biodiesel Particulate Matter. Preprints of Papers - American Chemical Society, Division of Fuel Chemistry 52(2)
- Chang, D.Y., Van Gerpen, J.H. (1998). Determination of Particulate and Unburned Hydrocarbon Emissions from Diesel Engines Fueled with Biodiesel. SAE paper 982527
- Charron, A., Harrison, R.M., Moorcroft, S., Booker, J. (2004). Quantitative Interpretation of Divergence between PM10 and PM2.5 Mass Measurement by TEOM and Gravimetric (Partisol) Instruments. *Atmospheric Environment* 38, 415-423
- Cheng, A.S., Dibble, R.W., Buchholz, B.A. (2002). The Effect of Oxygenates on Diesel Engine Particulate Matter. SAE paper 2002-01-1705
- Crump, K.S. (1999). Lung Cancer Mortality and Diesel Exhaust: Reanalysis of a Retrospective Cohort Study of U.S. Railroad Workers. *Inhalation Toxicology* 11, 1-17

- Curran, H.J., Fisher, E.M., Glaude, P.A., Marinov, N.M., Pitz, W.J., Westbrook, C.K., Layton, D.W., Flynn, P.F., Durett, R.P., zur Løye, A.O., Akinyemi, O.C., Dryer, F.L. (2001). Detailed Chemical Kinetic Modelling of Diesel Combustion with Oxygenated Fuels. SAE paper 2001-01-0653
- Dekati (2001). ELPI-User Manual. Version 3.13, Tampere.
- Dekati Ltd. (2002). Technical Brochures ELPI – Electronical Low Pressure Impactor. Tampere
- Dekati Ltd. (2003). Technical Brochures ELPI – Electronical Low Pressure Impactor. Tampere
- Diabaté, S., Günther, R., Völkel, K., Thiele, D., Wottrich, R. (2004). Gesundheitseffekte durch inhalierbare Feinstäube aus technischen Verbrennungsanlagen: *In vitro* Untersuchungen zur Wirkung feiner und ultrafeiner Partikel auf kultivierte Lungenzellen. Forschungsbericht FZKA-BWPLUS
- DIN (2006). Feinstaub und Stickstoffdioxid. Wirkung, Quellen, Luftreinhaltepläne, Minderungsmaßnahmen. 1. Auflage, Beuth Verlag
- Donaldson, K., Stone, V., Gilmour, P.S., Brown, D.M., MacNee, W. (2000). Ultrafine Particles: Mechanisms of Lung Injury. Philosophic Transactions of the Royal Society of London A 358, 2741-2749
- Du, C.J., Kracklauer, J., Kittelson, D.B. (1998). Influence of an Iron Fuel Additive on Diesel Combustion. SAE paper 980536
- Durán, A., Carmona, M., Ballesteros, R. (2003a). Competitive Diesel Engine Emissions of Sulphur and Nitrogen Species. Chemosphere 52, 1819-1823.
- Durán, A., Carmona, M., Monteagudo, J. M., Hernández, J. J. (2003b). An Easy Correlation to Determine Soluble and Insoluble Fractions in Diesel Particulate Matter. Fuel 82, 2173-2178.
- Dwivedi, D., Kumar, Agarwal, A.K., Sharma, M. (2006). Particulate Emission Characterization of a Biodiesel vs Diesel-Fuelled Compression Ignition Transport Engine: A Comparative Study. Atmospheric Environment 40, 5586-5595
- Eastwood, P. (2000). Critical Topics in Exhaust Gas Aftertreatment. Research Studies Press Ltd., Baldock, Hertfordshire

- Edwards, R., Mahieu, V., Griesemann, J.C., Larivé, J.F., Rickeard, D.J. (2004). Well-To-Wheels Analysis of Future Automotive Fuels and Powertrains in the European Context. SAE paper 2004-01-1924
- Engeljehringer, K., Schimpl, H. (2008). Grenzen der Modernen Abgasmessstechnik. 5. Internationales Forum Abgas- und Partikelemissionen, 19.-20.02.2008, Ludwigsburg
- EPA (U.S. Environmental Protection Agency) (2002). Health Assessment Document for Diesel Engine Exhaust. Prepared by the National Center for Environmental Assessment, Washington, DC, for the Office of Transportation and Air Quality; EPA/600/8-90/057F. Zu finden unter <<http://www.epa.gov/ncea>>, [zitiert am 19.12.2006]
- EPA (U.S. Environmental Protection Agency) (2004). Air Quality Criteria for Particulate Matter Vol. I-Vol. II. EPA/600/P-99/002aF. Zu finden unter <<http://www.epa.gov/ord>> [zitiert am 03.03.2008]
- Federal Register (2001). 66(12), 5172-5178
- Fenimore, C.P. (1979). Studies of Fuel-Nitrogen in Rich-Flame Gases. 17th Symposium of Combustion, 661, The Combustion Institute, Pittsburgh
- Fiertz, M., Burtscher, H. (2003). Separation of Solid and Volatile Fraction by Thermodesorption and Hot Dilution. In: 7. International ETH-Conference on Combustion Generated Nanoparticles. 16.-18. August 2001 in Zürich.
- Finch, G.L., Hobbs C.H.; Blair L.F.; Barr E.B.; Hahn F.F.; Jaramillo R.J.; Kubatko J.E.; March T.H.; White R.K.; Krone J.R.; Ménache M.G.; Nikula K.J.; Mauderly J.L.; Van Gerpen J.; Merceica M.D.; Zielinska B.; Stankowski L.; Burling K.; Howell S. (2002). Effects of Subchronic Inhalation Exposure of Rats to Emissions from a Diesel Engine Burning Soybean Oil-Derived Biodiesel Fuel. Inhalation Toxicology 14, 1017-1048
- Flegler, S.L., Heckman Jr., J.W., Klomparens, K.L. (1995). Elektronenmikroskopie – Grundlagen, Methoden, Anwendungen. Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, Berlin, Oxford
- Flynn, P.F., Durett, R.P., Hunter, G.L., zur Loye, A.O., Akinyemi, O.C., Dec, J.E., Westerbrook C.K. (1999). Diesel Combustion: an Integrated View Combining Laser Diagnostics, Chemical Kinetics, and Empirical Validation. SAE paper 1999-01-0509

- FNR (Fachagentur für nachwachsende Rohstoffe) (2006). Biokraftstoffe eine vergleichende Analyse. Zu finden unter <[http://fnr-server.de/ftp/pdf/literatur/pdf_236biokraftstoffvergleich 2006.pdf](http://fnr-server.de/ftp/pdf/literatur/pdf_236biokraftstoffvergleich%2006.pdf)>, [zitiert am 27.06.2007]
- Frenklach, M., Wang, H. (1994) In: Soot Formation in Combustion: Mechanisms and Models. Springer Verlag, Berlin
- Franke, H.U. (2002). Dreidimensionale Erfassung und Charakterisierung von Dieselpartikeln. Dissertation, Universität Magdeburg
- Garbe, T. (2002). Senkung der Emissionen eines PKW mit direkteinspritzendem Dieselmotor durch Verwendung von Kraftstoffen mit abgestimmtem Siede - und Zündverhalten. Dissertation, Universität Hannover
- Gerini, A., Montagne, X. (1997). Automotive Direct Injection Diesel Engine Sensitivity to Diesel Fuel Characteristics. SAE paper 972963
- Giri, B.R. (2005). Kinetic Investigation of Gas Phase Reactions Relevant to the Formation and Degradation of Aromatic Hydrocarbons. Cuvillier Verlag, Göttingen
- Glassman, I. (1996). Combustion. 3. Auflage, Academic Press, San Diego
- Golovitchev, V.I., Tao, F., Chomiak, J. (1999). Numerical Investigation of Soot Formation Control at Diesel-Like Conditions by Reduction Fuel Injection Timing. SAE paper 1999-01-3552
- Goodhew, P.J., Humphreys, F.J. (1991). Elektronenmikroskopie - Grundlagen und Anwendung. McGraw-Hill Book Company (UK) Limited, Maidenhead
- Greis, A., Becker, M., Rohs, H. (2001). Quasidimensionales Rußemissionsmodell für das FVV GPA-Rechenprogramm. FVV-Vorhaben Nr. 736, Abschlussbericht, Aachen
- GRPE Particle Measurement Programme (PMP). 46th GRPE. 19.-23. Mai 2003. Agenda item 2. Zu finden unter <<http://www.unece.org>>, [zitiert am 20.03.2006]
- GSF (2005). Zusammenspiel und Abwehr - Partikel auf ihrem Weg durch den Körper. Zu finden unter <http://www.gsf.de/neu/Aktuelles/Zeitschriften/Aerosole/25-28_web.pdf>, [zitiert am 17.03.2005]
- Hall, D.E., Stradling, R.J., Zemroch, P.J., Rikeard, D.J., Mann, N., Heinze, P., Martini, G., Hagemann, R., Rantanen, L., Szendefi, J. (2000). Measurement of the Number and Size Distribution of Particle Emissions from Heavy Duty Engines. SAE paper 2000-01-2000

- Health Effects Institute (1995). Diesel Exhaust: A Critical Analysis of Emissions, Exposure, and Health Effects. A Special Report of the Institute's Diesel Working Group, Cambridge, USA
- Health Effects Institute (1999). Diesel Exhaust and Lung Cancer: Epidemiology and Quantitative Risk Assessment. A Special Report of the Institute's Diesel Epidemiology Expert Panel. Cambridge, USA
- Heinrich, U., Muhle, H., Takenaka, S., Ernst, H., Fuhst, R., Mohr, U., Pott, F., Stöber, W. (1986). Chronic Effects on the Respiratory Tract of Hamsters, Mice and Rat After Long-Term Inhalation of High Concentrations of Filtered and Unfiltered Diesel Engine Emissions. *Journal of Applied Toxicology* 6, 383-395
- Heinrich, U., Fuhst, R., Rittinghausen, S., Creutzenberg, O., Bellmann, B., Koch, W., Levsen, K. (1995). Chronic Inhalation Exposure of Wistar Rats and Two Different Strains of Mice to Diesel Engine Exhaust, Carbon Black, and Titaniumdioxide. *Inhalation Toxicology*, 7, 533-556
- Herbst, L. (2004). Bestimmung des PAK-Gehalts von mit Abgaspartikulat belegten Filtern mittels HPLC. Diplomarbeit, Fachhochschule Coburg
- Hinds, W.C. (1999). Aerosol Technology - Properties, Behavior, and Measurement of Airborne Particles. 2. Auflage, Wiley Interscience, John Wiley & Sons, New York
- Hoepke, E., Stefan Breuer, S., Appel, W., Brähler, H., Dahlhaus, U., Esch, T., Kopp, S., Rhein, B. (2008). Nutzfahrzeugtechnik. Vieweg Verlag, Wiesbaden Hofmann, U., Reinhardt, P., Evtimova, M. (2006). Untersuchungen zum Einsatz eines Partikelfiltersystems beim Betrieb eines Dieselmotors mit Rapsmethylester und Rapsöl. *Chemie Ingenieur Technik*, 78 (6), 709-714
- Hofmann, U., Reinhardt, P., Zikoridse, G. (2007). Charakterisierung der Partikelemission eines Dieselmotors beim Einsatz von herkömmlichem Dieselkraftstoff und von Biokraftstoffen. *Gefahrstoffe - Reinhaltung der Luft* 67 (11/12), 465-470
- Holleman, F., Wiberg, E. (1995). Lehrbuch der anorganischen Chemie. 101. Auflage, de Gruyter Verlag
- Houben, M. (1990). Rußbildung im Dieselmotor bei lokaler Kraftstoff /Abgas-Mischung, Dissertation, RWTH Aachen
- IKA (2004). Labworldsoft® Handbuch V 4.5

- Jacob, E., Rothe, D., Schlögl, R., Su, S., Müller, J.-O., Nießner, R., Messerer, A., Pöschl, U., Müllen, K., Simpson, C., Tomovic, Z. (2003). Dieselruß: Mikrostruktur und Oxidationskinetik. 24. Internationales Wiener Motorensymposium. Zu finden unter <<http://w3.rz-berlin.mpg.de/ac/pdf/wienMAN2003.pdf>>, [zitiert am 19.12.2006]
- Jarret, R.P., Nyika, P.A., Clark, N. (2001). Evaluation of Methods for Determining Continuous Particulate Matter from Transient Testing of Heavy Duty Diesel Engines. SAE paper 2001-01-3575
- Jung, H., Kittelson, D.B., Zachariah, M.R. (2003). The Influence of Engine Lubricating Oil on Diesel Nanoparticle Emissions and Kinetics of Oxidation. SAE paper 2003-01-3179
- Kalligeros, S., Zannikos, F., Stournas, S., Lois, E., Anastopoulos, G., Teas, Ch., Sakellariopoulos, F. (2003). An Investigation of Using Biodiesel /Marine Diesel Blends on the Performance of a stationary Diesel Engine. Biomass and Bioenergy 24, 141-149
- Kappos, A., Bruckmann, P., Eikmann, T., Englert, N., Heinrich, U., Höppe, P., Koch, E., Metz, N., Rauchfuss, K., Rombout, P., Schabronath, J., Schulz-Klemp, V., Spallek, M.F., Wichmann, H.E., Kreylink, W.G., Krause, G.H.M. (2003). Bewertung des aktuellen wissenschaftlichen Kenntnisstandes zur gesundheitlichen Wirkung von Partikeln in der Luft. Umweltmedizin in Forschung und Praxis 8 (5), 257-278.
- Katare, S.R., Patterson, J.E., Laing, P.M. (2007). Diesel Aftertreatment Modelling: A Systems Approach to NO_x Control. Industrial and Engineering Chemistry Research 46, 2445-2454
- Kaufmann, A. (2004). Experimentelle Untersuchungen zur Partikelgrößenverteilung in Dieselmotoremissionen in Abhängigkeit von der Kraftstoffformulierung. FH Coburg
- Kent, J., Wagner, H. (1984). Why do Diffusion Flames Emit Smoke? Combustion Science and Technology 41, 245 – 269
- Kerminen, V.M., Virkkula, A., Hillamo, R., Wexler, A.S., Kulmala, M. (2000). Secondary Organics and Atmospheric Cloud Condensation Nuclei Production. Journal of Geophysical Research-Atmospheres 105, 9255-9264
- Kidoguchi, Y., Yang, C., Miwa, K. (2000). Effects of Fuel Properties on Combustion and Emission Characteristics of a Direct-Injection Diesel Engine. SAE paper 2000-01-1851

- Kitamura, T., Ito, T., Senda, J., Fujimoto, H. (2001). Detailed Chemical Kinetic Modelling of Diesel Spray Combustion with Oxygenated Fuels. SAE paper 2001-01-1262
- Kittelson, D.B. (1998). Engines and Nanoparticles: a Review. *Journal of Aerosol Science* 29 (5-6), 575-588.
- Kittelson, D.B. (2000). Nanoparticle Emissions from Internal Combustion Engines. The Royal Society. Discussion Meeting, Ultrafine Particles in the Atmosphere.
- Kittelson, D.B., Watts, W.F., Johnson, J. (2002). Diesel Aerosol Sampling Methodology - CRC E-43. Final Report, University of Minnesota, Report for the Coordinating Research Council
- Klingenberg, H., Witzendhausen, K., Franke, H.U. (1994). Analyse und Bewertung des physikalischen Prozesses der Wandlung von Dieselpartikeln längs des Abgasstranges. Abschlussbericht
- Knothe, G., Matheaus, A.C., Ryan, T.W. (2003). Cetane Numbers of Branched and Straight-chain Fatty Esters Determined in an Ignition Quality Tester. *Fuel* 82, 971-975
- Kolar, J. (1990). Stickstoffoxide und Luftreinhaltung. Springer Verlage, Berlin Heidelberg
- Kraftfahrtbundesamt Flensburg (2006). Statistische Mitteilungen, Reihe 2: Fahrzeugbestand.
- Krahl, J., Bünger, J., Munack, A., Bahadir, M., Schröder, O., Stein, H., Dutz, M. (2003a). Biodiesel and Swedish Low Sulfur Diesel Fuel as Ecologically Compatible Fuels in Modern Diesel Engines. *Fresenius Environmental Bulletin* 12, 640-647
- Krahl, J., Munack, A., Schröder, O., Stein, H., Bünger, J. (2003b). Influence of Biodiesel and Different Designed Diesel Fuels on the Exhaust Gas Emissions and Health Effects. SAE 2003 Transactions, *Journal of Fuels and Lubricants* 112, Warrendale, PA, USA, 2447-2455
- Krahl, J., Munack, A., Capan, E., Herbst, L., Kaufmann, A., Schröder, O., Stein, H. (2004). Einfluss der Kraftstoffzusammensetzung auf limitierte und nichtlimitierte Emissionen. *VDI Berichte* 1852, 381-392
- Krahl, J., Munack, A., Schröder, O., Stein, H., Herbst, L., Kaufmann, A., Bünger, J. (2005). The Influence of Fuel Design on the Exhaust Gas Emissions and Health Effects. SAE paper 2005-01-3772

- Krahl, J., Munack, A., Bockey, D. (2007). Property Demands on Future Biodiesel. Landbauforschung Völkenrode 4, 415-418
- Krinke, T., Bischof, O.F., Horn, H.G. (2008). Ultrafine Particle Emissions from IC Engines – Latest Developments Towards Euro 5 and Euro 6. TSI-Seminar, 03.04.2008, Hannover
- Kunte, S., Bertola, A., Boulouchos, K. (2004). Partikelemissionen moderner Verbrennungsmotoren. In: Minimierung der Partikelemissionen von Verbrennungsmotoren. Expert Verlag, Essen
- Kweon, C.B., Okada, S., Stetter, J.C., Christenson, C.G., Shafer, M.M., Schauer, J.J., Foster, D.E. (2003). Effect of Fuel Composition on Combustion and Detailed Chemical/Physical Characteristics of Diesel Exhaust. SAE paper 2003-01-1899
- Lahl, U., Steven, W. (2004). Reduzierung von Partikelimmissionen – eine gesundheitspolitische Schwerpunktaufgabe, Teil 1: Luftbelastung durch Partikeln und gesundheitliche Auswirkungen. Gefahrstoffe - Reinhaltung der Luft 64, 325-331
- Lahl, U., Steven, W. (2005). Feinstaub – eine gesundheitspolitische Herausforderung. Pneumologie 59, 704-714
- Lapuerta, M, Armas, O, Gómez, A (2003a) Diesel Particle Size Distribution Estimation from Digital Image Analysis. Aerosol Science and Technology 37:369-381
- Lapuerta, M., Hernandez, J.J., Ballesteros, R., Duran, A. (2003b). Composition and Size of Diesel Particulate Emissions from a Commercial European Engine Tested with Present and Future Fuels. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers. Part D, Journal of Automobile Engineering 217, 907-919
- Larsson, M., Denbratt, I. (2007). Combustion of Fischer-Tropsch, RME and Conventional Fuels in a Heavy-Duty Diesel Engine. SAE paper 2007-01-4009
- Lee, K.O., Zhu, J., Ciatti, S., Yozgatligil, A., Choi, M.Y. (2003) Sizes, Graphitic Structures and Fractal Geometry of Light-Duty Diesel Engine Particulates. SAE paper 2003-01-3169
- Lee, K.O., Zhu, J. (2004). Evolution in Size and Morphology of Diesel Particulates Along the Exhaust System. SAE paper 2004-01-1981

- Lehre, T. (2005). Entwicklung einer berührungslosen in-situ Messmethode zur Bestimmung von Größenverteilungen nanoskaliger Teilchen. Dissertation der Universität Karlsruhe
- Lenz, H.P., Pucher, E., Kohoutek, P., Rennenberg, H., Hahn, J., Elstner, E.F., Hippels, S. (1993). Emissionen, Immissionen und Wirkungen von Abgaskomponenten. VDI-Fortschrittbericht, Reihe 12, Nr. 183
- Leschonski, K. (2000). Grundlagen und moderne Verfahren der Partikelmesstechnik –von Millimetern zu Nanometern. Vorlesungsskript der TU Clausthal-Zellerfeld
- Levsen, K. (1988). The Analysis of Diesel Particulate. Fresenius Zeitschrift für Analytische Chemie 331, 467-478
- Li, N., Aia, T., Nel, A.E. (2008). The Role of Oxidative Stress in Ambient Particulate Matter-Induced Lung Diseases and its Implications in the Toxicity of Engineered Nanoparticles. Free Radical Biology and Medicine 44, 1689-1699
- Liu, S., Obuchi, A., Oi-Uchisawa, J., Nanba, T., Kuchiyama, S. (2001). Synergistic Catalysis of Carbon Black Oxidation by Pt with MoO_3 or V_2O_5 . Applied Catalysis B: Environmental 30, 259-265
- Liu, S., Obuchi, A., Uchisawa, J., Nanba, T., Kuchiyama, S. (2002). An Exploratory Study of Diesel Soot Oxidation with NO_2 and O_2 on Supportes Metal Oxide Catalysts. Applied Catalysis B: Environmental 37, 309-319
- Liu, Z.G., Ford, D.C., Vasys, V.N., Chen, D.-R., Johnson, T.R. (2007). Influence of Engine Operating Conditions on Diesel Particulate Matter Emissions in Relation to Transient and Steady-State Conditions. Environmental Science and Technology 41(13), 4593-4599
- Lüders, H., Krüger, M., Stommel, P., Lüers, B. (1998). The Role of Sampling Conditions in Particle Size Distribution Measurements. SAE paper 981374
- Luther, R. (2008). Alternative Kraftstoffe aus Sicht der Motorenschmierung. MTZ 03, 230-236
- Majewski, W.A. (2002). Diesel Particulate Matter. Zu finden unter <<http://www.dieselnet.com/tech/dpm.html>>, [zitiert am 08.08.2007]

- MAK-Liste (2004). Deutsche Forschungsgemeinschaft: Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe. Mitteilung 40: MAK- und BAT-Werte-Liste. Wiley-VCH Verlag, Weinheim
- MAN Nutzfahrzeuge Gruppe (2004). Grundlagen der Nutzfahrzeugtechnik: Basiswissen LKW und Bus. Kirschbaumverlag GmbH, Bonn
- Mangelsdorf, I., Aufderheide, M., Boehncke, A., Melber, C., Rosner, G., Höpfner, U., Borken, J., Patyk, A., Pott, F., Roller, M., Schneider, K., Voß, J.U. (1999). Durchführung eines Risikovergleichs zwischen Dieselmotoremissionen und Ottomotoremissionen hinsichtlich ihrer kanzerogenen und nicht-kanzerogenen Wirkungen. Berichte des Umweltbundesamtes 2/99, Erich Schmidt Verlag, Berlin
- Maricq, M. (2007). Chemical Characterization of Particulate Emissions from Diesel Engines: A Review. *Journal of Aerosol Science* 38, 1079-1118
- Maron, D.M., Ames, B.N. (1983). Revised Methods for the Salmonella Mutagenicity Test. *Mutat Res* 113, 173-215
- Marquardt, H., Schäfer, S.G. (1994). Lehrbuch der Toxikologie. Wissenschaftsverlag, Mannheim, Leipzig, Wien, Zürich
- Martin, B., Beckman, D., Aakko, P., Giacomo, N., Giavazzi, F. (1997). Influence of Future Fuel Formulations on Diesel Engine Emissions – A Joint European Study. SAE paper 972966
- Mathis, U., Ristimäki, J., Mohr, M., Keskinen, J., Ntziachristos, L., Samaras, Z., Mikkanen, P. (2004). Sampling Conditions for the Measurement of Nucleation Mode Particles in the Exhaust of a Diesel Vehicle. *Aerosol Science and Technology* 38, 1149-1160
- Mauderly, J.L. (1994). Toxicological and Epidemiological Evidence for Health Risks from Inhaled Diesel Engine Emissions. *Environmental Health Perspectives* 102 Supplement 4, 165-171
- Mayer, A. (1998). Emission Factors for Fine Dust from Road Traffic. 2. ETH-Workshop on Nanoparticle Measurement
- McCormick, R.L., Graboski, M.S., Alleman, T.L., Herring, A.M. (2001). Impact of Biodiesel Source Material and Chemical Structure on Emissions of Criteria Pollutants from Heavy-Duty Engine. *Environmental Science and Technology* 35, 1742-1747

- McKinnon, J.T., Howard, J.B. (1992). The Role of PAH and Acetylene in Soot Nucleation and Growth. Twenty-Fourth Symposium on Combustion
- Merker, G., Schwarz, C., Stiech, G., Otto, F. (2004). Verbrennungsmotoren Simulation der Verbrennung und Schadstoffbildung. 2. Auflage, Teubner Verlag, Stuttgart, Leipzig, Wiesbaden
- Meyer, N.K., Ristovski, Z.D. (2007). Ternary Nucleation as a Mechanism for the Production of Diesel Nanoparticles: Experimental Analysis of the Volatile and Hygroscopic Properties of Diesel Exhaust Using the Volatilization and Humidification Tandem Differential Mobility Analyzer. Environmental Science and Technology 41(21), 7309-7314
- Mi, H.H., Lee, W.J., Chen, C.B., Yang, H.H., Wu, S.J. (2000). Effect of Fuel Aromatic Content on PAH Emission from a Heavy-Duty Diesel Engine. Chemosphere 41, 1783-1790
- Mineralölforum (2000). Kraftstoffe der Zukunft. Mineralölwirtschaftsverband e.V. (Hrsg.)
- Miyamoto, N., Ogawa, H., Shibuya, M., Arai, K., Esmilaire, O. (1994). Influence of the Molecular Structure of Hydrocarbon Fuels on Diesel Exhaust Emissions. SAE paper 940676
- Moisio, M. (1999). Real Time Size Measurement of Combustion Aerosols. Dissertation, Tampere University of Technology.
- Mollenhauer, K., Tschöke, H. (2007). Handbuch Dieselmotoren. Springer Verlag, Berlin Heidelberg, New York
- Montajir, R.M., Kawai, T., Goto, Y., Odaka, M. (2006). Potential of Thermal Conditioning of Exhaust Gas for Stable Diesel Nano-Particle Measurement. Zu finden unter <<http://www.ntscl.go.jp>>, [zitiert am 22.03.2006]
- Motorlexikon (2007) zu finden unter <<http://www.motorlexikon.de>>, [zitiert am 25.03. 2007]
- Munack A., Schröder O., Stein H., Krah J., Bünger J. (2003). Systematische Untersuchungen der Emissionen aus der motorischen Verbrennung von RME, MK1 und DK. Landbauforschung Völkenrode, Sonderheft 252
- Munack, A., Krah J., Bünger, J., Herbst, L., Kaufmann, A., Ruschel, Y., Schröder, O. (2005). Vergleich von SHELL Mittel-Destillat, Premium-Dieselmotorenkraftstoff und fossilem Dieselmotorenkraftstoff mit Rapsölmethylester. Abschlussbericht.

- Munack, A., Claußen, M., Bencker, B., Maly, M., Ruschel, Y., Schaak, J., Schröder, O., Wilharm, T., Bünger, J., Krahel, J. (2008). Präliminare Untersuchungen zur Herstellung und Emissionsprüfung regenerativer Fischer-Tropsch-Kraftstoffe. Abschlussbericht aus dem Institut für Agrartechnologie und Biosystemtechnik des Johann Heinrich von Thünen-Instituts, Braunschweig
- Muscat, J.E. (1996). Carcinogenic Effects of Diesel Emissions and Lung Cancer: the Epidemiologic Evidence Is Not Causal. *Journal of Clinical Epidemiology* 49, 891-892
- Myo, T. (2008). The Effect of Fatty Acid Composition on the Combustion Characteristics of Biodiesel. Dissertation der Kagoshima Universität, Japan
- Nel, A., Xia, T., Madler, L., Li, N. (2006). Toxic Potential of Materials at the Nanolevel. *Science* 311, 622-627
- Nikula, K.J., Snipes, M.B., Barr, E.B., Griffith, W.C., Henderson, R.F., Mauderly, J.L. (1995). Comparative Pulmonary Toxicities and Carcinogenicities of Chronically Inhaled Diesel Exhaust and Carbon Black in F344 Rats. *Fundamental and Applied Toxicology* 25, 80-94
- Nold, A., Bochmann, F. (1999). Epidemiologische Ergebnisse zu Dieselmotoremissionen und Lungenkrebs: Eine Synopse. *Gefahrstoffe - Reinhaltung der Luft* 59, 289-298
- Nylund, N.-O., Aakko-Saksa, P., Sipilä, K. (2008). Status and Outlook for Biofuels, Other Alternative Fuels and New Vehicles. Forschungsbericht des VTT, Finland
- ÖVK (Österreichischer Verein für Kraftfahrzeugtechnik) (2005). Zu finden unter <<http://www.auto-umwelt.at>>, [zitiert am 30.09.2008]
- Pabst, K., Schaub, G., Lüft, M., Velji, A. (2007). Neuartige Kraftstoffe und zukünftige Abgasemissionen bei Kraftfahrzeugen – eine Übersicht. Bericht der Universität Karlsruhe
- Park, K., Cao, F., Kittelson, D.B., McMurry, P.H. (2003). Relationship between Particle Mass and Mobility for Diesel Exhaust Particles. *Environmental Science and Technology* 37, 577-583
- Park, K., Kittelson, D.B., McMurry, P.H. (2004). Structural Properties of Diesel Exhaust Particles Measured by Transmission Electron Microscopy (TEM): Relationships to Particle Mass and Mobility. *Aerosol Science and Technology* 38, 881-889

- Penttinen, P., Timonen, K.L., Tittanen, P., Mirme, A., Ruuskanen, J., Pekkanen, J. (2001). Ultrafine Particles in Urban Air and Respiratory Health Among Adult Asthmatics. European Respiratory Journal 17, 428-435
- Peters, A., Schulz, H., Kreyling, W.G., Wichmann, H.E. (1998). Staub und Staubinhaltsstoffe/Feine und ultrafeine Partikel. in Wichmann, Schlipköter, Fülgraff: Handbuch Umweltmedizin, 14. Erg.Lfg ecomed München
- Peters, N. (2006). Vorlesungsskript Technische Verbrennung RWTH Aachen. Zu finden unter <http://www.itv.rwth-aachen.de/fileadmin/LehreSeminar/TechnischeVerbrennung/VL_Technische_Verbrennung/Technische_Verbrennung_1-7.pdf>, [zitiert am 02.10.2008]
- Pierburg Instruments. (2002) Betriebsanleitung AMA 4000. Pierburg Instruments GmbH, Neuss
- Ping, J., Harrison, R.M., Brear, F. (1998). Ultrafine Particle Formation During Diesel Exhaust Dilution. Second International ETH-Workshop on Nanoparticle Measurement, August 1998
- Pinhack, H. (2002). Heißextraktion mit dem Wirbelschichtverfahren. LaborPraxis, Juni-Ausgabe, 56-58
- Pischinger, F. (1995). Verbrennungsmotoren I und II. Vorlesungsumdruck Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen
- Plass, L., Reimelt, S. (2007). Status und Zukunft der Biotreibstoffe. Chemie Ingenieur Technik 79, 561-568
- Pungs, A., Pischinger, S., Bäcker, H., Lepperhoff, G. (2000). Analysis of the Particle Size Distribution in the Cylinder of a Common Rail DI Diesel Engine During Combustion and Expansion. SAE paper 2000-01-1999
- Rakopoulos, C.D., Hountalas, D.T. Zannis, T.C. (2004). Theoretical Study Concerning the Effect of Oxygenated Fuels on DI Diesel Engine Performance and Emissions. SAE paper 2004-01-1838
- Ramadhas, A.S., Muraleedharan, C., Jayaraj, S. (2005). Performance and Emission Evaluation of a Diesel Engine Fueled with Methyl Esters of Rubber Seed Oil. Renewable Energy 30 (12), 1789-1800

- Rantanen, L., Linnaila, R., Aakko, P., Harju, T. (2005). NExBTL – Biodiesel Fuel for the Second Generation. SAE paper 2005-01-3771
- Rath, J. (1997). Einfluss von Struktur und C-Zahl auf die Cetanzahl von Kerosin, Diplomarbeit der Universität Wien
- Richtlinie 1999/96/EG (1999a). Richtlinie des Europäischen Parlaments und des Rates vom 13. Dezember 1999. Anhang III, Anlage 1, Absatz 2.7.4
- Richtlinie 1999/96/EG (1999b). Richtlinie des Europäischen Parlaments und des Rates vom 13. Dezember 1999. Anhang III, Anlage 4, Absatz 4
- Richtlinie 2003/30/EG (2003). Richtlinie des Europäischen Parlaments und des Rates. Amtsblatt der Europäischen Union vom 08. Mai
- Richtlinie 2005/55/EG (2005) Richtlinie des Europäischen Parlamentes und des Rates. Amtsblatt der Europäischen Union, vom 20.10.2005
- Riedel, E. (1999). Allgemeine und Anorganische Chemie. 7. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin, New York
- Ristimäki, J., Vaaraslahti, K., Lappi, M., Keskinen, J. (2007). Hydrocarbon Condensation in Heavy-Duty Diesel Exhaust. Environmental Science and Technology 41(18), 6397-6402
- Ristovski, Z.D., Jayaratne, E.R., Lim, M., Ayoko, G.A., Morawska, L. (2006). Influence of Diesel Fuel Sulfur on Nanoparticle Emissions from City Buses. Environmental Science and Technology 40(4), 1314-1320
- Roadmap Biokraftstoffe (2007). Gemeinsame Strategie von BMU/BMELV, VDA, MWV, IG, VDB und DBV. Zu finden unter <http://www.umweltministerium.de/files/pdfs/allgemein/application/pdf/roadmap_biokraftstoffe.pdf>, [zitiert am 14. 02.2008]
- Rönkkö, T., Virtanen, A., Vaaraslahti, K., Keskinen, J., Pirjola, L., Lappi, M. (2006). Effect of Dilution Conditions and Driving Parameters on Nucleation Mode Particles in Diesel Exhaust: Laboratory and On-Road Study. Atmospheric Environment 40, 2893-2901
- Rosenkranz, H.S. (1996). Mutagenic Nitroarenes, Diesel Emissions, Particulate-induced Mutations and Cancer: An Essay on Cancer-causation by a Moving Target. Mutation Research 367, 65-72

- Sakurai, H., Park, K., McMurry, P.H., Zarling, D.D., Kittelson, D.B., Ziemann, P.J. (2003a). Size-Dependent Mixing Characteristics of Volatile and Nonvolatile Components in Diesel Exhaust Aerosols. *Environmental Science and Technology* 37(24), 5487-5495
- Sakurai, H., Tobias, H.J., Park, K., Zarling, D., Docherty, K.S., Kittelson, D.B., McMurry, P.H., Ziemann, P.J. (2003b). On-Line Measurements of Diesel Nanoparticle Composition and Volatility. *Atmospheric Environment* 37, 1199-1210
- Samet, J.M., Dominici, F., Curriero, F.C., Coursac, I., Zeger, S.L. (2000). Fine Particulate Air Pollution and Mortality in 20 U.S. Cities, 1987-1994. *New England Journal of Medicine* 343, 1742-1749
- Schaak, J. (2007). Charakterisierung der Partikelemissionen aus der dieselmotorischen Verbrennung bei Verwendung biogener und fossiler Kraftstoffe. Diplomarbeit, Institut für Ökologische Chemie und Abfallanalytik der Technischen Universität Braunschweig
- Schaberg, P.W., Zarling, D.D., Waytulonis, R.W., Kittelson, D.B. (2002). Exhaust Particle Number and Size Distribution with Conventional and Fischer-Tropsch Diesel Fuels. SAE paper 2002-01-2727
- Schaub, G., Unruh, D. (2002). Synthetische Kohlenwasserstoff-Kraftstoffe und Minderungen fossiler CO₂-Emissionen. VDI-Berichte 1704, Innovative Fahrzeugantriebe, 585-598. VDI Verlag, Düsseldorf
- Schaub, G. (2006). Neue Kraftstoffe für Klimaschutz und Rohstoffwandel? *Chemie Ingenieur Technik* 78, 389-396
- Schatz, O. (1996). Verfahren zur Reduzierung eines Verbrennungsmotors für Kraftfahrzeuge mit Abgaskatalysator. World Intellectual Property Organization, WO/1996/021803
- Schmeiser, H.H., Arlt, V.M., Bieler, C.A., Sorg, B., Erdomger, L., Rastall, A., Wiesser, M. (2003). In vivo DNA-Addukte des Luftschadstoffes 3-Nitrobenzanthron; Bildung und Identifizierung. Forschungsbericht FZKA-BWPLUS, Deutsches Krebsforschungszentrum Heidelberg
- Schmidt, H. (1989). Reduzierung der Kohlenwasserstoff-Rohemissionen eines Ottomotors beim Kaltstart und bei der instationären Kaltabfahrt. Dissertation, Technische Hochschule Braunschweig

- Schmidt, H. (2008). Bestimmung der Partikelemission gemäß PMP Protokoll: Erfahrungen mit dem neuen Messverfahren. TSI-Seminar, 03.04.2008, Hannover
- Schneider, J., Hock, N., Weimer, S., Borrmann, S., Kirchner, U., Vogt, R., Scheer, V. (2005). Nucleation Particles in Diesel Exhaust: Composition Inferred from In Situ Spectrometric Analysis. *Environmental Science and Technology* 39, 6153-6161
- Schneider, J., Drewnick, F. (2006). Aerosolmassenspektrometrie – Messung verkehrsbedingter Partikelemissionen. Max-Planck-Institut für Chemie, Mainz, Tätigkeitsbericht 2006
- Schröder, O., Krah, J., Munack, A., Bünger, J. (1999). Environmental and health effects caused by the use of biodiesel. SAE paper 1999-01-3561
- Schubiger, R. (2001). Untersuchungen zur Rußbildung und –oxidation in der dieselmotorischen Verbrennung: Thermodynamische Kenngrößen, Verbrennungsanalyse und Mehrfarbenendoskopie. Dissertation, ETH Zürich
- Schwarz, S. (2005). Einfluss von Biodiesel auf ein SCR-Abgasnachbehandlungssystem. Diplomarbeit, Fachhochschule Coburg.
- Seaton, A., MacNee, W., Donaldson, K. Godden, D. (1995). Particulate Air Pollution and Acute Health Effects. *Lancet* 345, 176-178
- Senatore, A., Cardone, M., Rocco, V., Prati, M.V. (2000). A Comparative Analysis of Combustion Process in D.I. Diesel Engine Fueled with Biodiesel and Diesel Fuel. SAE paper 2000-01-0691
- Sharp, J. (2003). The Public Health Impact of Diesel Particulate Matter. Sierra Club of Canada. Zu finden unter <<http://ontario.sierraclub.ca/media/pdf/ThePublicHealthImpactofDieselParticulateMatter.pdf>>, [zitiert am 03.12.2008]
- Shell. (2006). V-Power Diesel als zweite Dieselqualität. Produktinformation. Zu finden unter <<http://www.shell.com>>, [zitiert am 19.12.2006].
- Shi, J.P., Harrison, R.M. (1999). Investigation of Ultrafine Particle Formation During Diesel Exhaust Dilution. *Environmental Science and Technology* 33(21), 3730-3736
- Siak, J.S., Chan, T.L., Lee, P.S. (1981). Diesel Particulate Extracts in Bacterial Test Systems. *Environment International* 5, 243-248

- Siegel, H. (1997). Innovation bewährter Extraktionsverfahren durch neues Extraktionsprinzip, kombiniert mit neuer Laborsoftware am Beispiel: Extraktion von Bodenproben. Kurzfassung eines Vortrages, Staufen
- Spreen, K.B., Ullman, T.L., Mason, R.L. (1995). Effects of Cetane Number, Aromatics and Oxygenates on Emissions from a 1994 Heavy-Duty Diesel Engine with Exhaust Catalyst. SAE paper 950250
- SRU – Rat von Sachverständigen für Umweltfragen (2005). Umwelt und Straßenverkehr. Hohe Mobilität – Umweltverträglicher Verkehr. Sondergutachten
- Stein, H. (2008). Dieselmotoremissionen aus der Verbrennung von Biodiesel und verschiedenen fossilen Dieselkraftstoffen unter besonderer Berücksichtigung der Partikelemissionen. Dissertation, TU-Braunschweig
- Firma Dr. E. Steinweg (2008). Zu finden unter <<http://www.dr-steinweg.de/impaktor.zip>>, [zitiert am 27.05.2008]
- Stöber, W., Abel, U.R. (1996). Lung Cancer Due to Diesel Soot Particles in Ambient Air? A Critical Appraisal of Epidemiological Studies Addressing this Question. International Archives of Occupational and Environmental Health 68 Supplement, 3-61
- Stöger, T., Schulz, H. (2004). Schwellendosis für Nanopartikel: Partikel-Oberfläche bestimmt Grad der pulmonalen Entzündungsreaktion. GSF-Jahresbericht, 43-48
- Szybist, J.P., Kirby, S.R., Boehman, A.L. (2005). NO_x Emissions of Alternative Diesel Fuels: A Comparative Analysis of Biodiesel and FT Diesel. Energy and Fuel 19, 1484-1492
- Tanaka, Y., Hihara, T., Nagata, M., Azuma, N., Ueno, A. (2005). Modeling of Diesel Oxidation Catalyst. Industrial and Engineering Chemistry Research 44, 8205-8212
- Tat, M.E., Van Gerpen, J.H. (2000). The Specific Gravity of Biodiesel and Its Blends with Diesel Fuel. Journal of American Oil Chemists Society 77 (2), 115-119
- Tat, M.E., Van Gerpen, J.H. (2003). Fuel Property Effects on Biodiesel. ASAE paper 036034
- Toner, S.M., Sodeman, D.A., Prather, K.A. (2006). Single Particle Characterization of Ultrafine and Accumulation Mode Particles from Heavy Duty Diesel Vehicles Using Aerosol Time-of-Flight Mass Spectrometry. Environmental Science and Technology 40(12), 3912-3921

- Trapel, E., Roth, P. (2004). Schadstoffreduzierung eines Dieselmotors mit Direkteinspritzung durch Einsatz von Fettsäuremethylester. MTZ 65(12), 1020-1025
- TRGS 900 Technische Regeln für Gefahrstoffe: Verzeichnis krebserzeugender, erbgutverändernder oder fortpflanzungsgefährdender Stoffe.
- Tschöke, H., Franke, H.-U. (2002) Rußpartikeluntersuchungen im Zusammenhang mit der Regeneration von Partikelfiltern. In: Tagungsband zum Forum Partikelemissionen 2002 am 24. und 25. September 2002 in Nürnberg. AVL Deutschland GmbH, 230-241
- UFOP (2007). Geschäftsbericht 2006/2007. Zu finden unter <http://www.ufop.de/downloads/UFOP_Geschaeftsbericht_06_07.pdf>, [zitiert am 21.02.2009]
- Umweltbundesamt (2000). Kraftstoffqualitäten in Europa aus Sicht des Umweltschutzes. Zu finden unter <<http://www.umweltbundesamt.de/verkehr/index-kraftstoffqualitaet.htm>>, [zitiert am 27.10.2008]
- Umweltbundesamt (2003). Future Diesel Abgasgesetzgebung Pkw, leichte Nfz und Lkw – Fortschreibung der Grenzwerte bei Dieselfahrzeugen. Zu finden unter <<http://www.umweltdaten.de/publikationen/fpdf-l/2353.pdf>>, [zitiert am 27.10.2008]
- Umweltbundesamt (2005a). Der Beitrag der Lkw-Maut zu einer nachhaltigen Mobilität. Positionspapier des Umweltbundesamtes zur Novellierung der EU-Wegekostenrichtlinie. Zu finden unter <<http://www.umweltdaten.de/verkehr/downloads/UBA-Positionspapier-Wegekostenrichtlinie.pdf>>, [zitiert am 24.10. 2006]
- Umweltbundesamt (2005b). Entwicklung der Emissionen flüchtiger organischer Verbindungen ohne Methan (NMVOC) in Deutschland. Zu finden unter <<http://www.env-it.de/umweltdaten/public/theme.do?nodeId=3575>>, [zitiert am 09.10.2008]
- Umweltbundesamt (2006). Verkehr. Alternative Kraftstoffe. Zu finden unter <<http://www.umweltbundesamt.de/verkehr/index-alternative-kraftstoffe.htm>>, [zitiert am 27.10.2008]
- Umweltbundesamt (2008). Presseinformation des Umweltbundesamt vom 30.01.2008. Zu finden unter <<http://www.umweltbundesamt.de/uba-info-presse/2008/pdf/pd08-005.pdf>>, [zitiert am 27.10.2008]

- Uner, D., Demirkol, M.K., Dernaika, B. (2005). A Novel Catalyst for Diesel Soot Oxidation. *Applied Catalysis B: Environmental* 61, 334-345
- Utlu, Z., Kocak, M.S. (2008). The Effect of Biodiesel Fuel Obtained from Waste Frying Oil on Direct Injection Diesel Engine Performance and Exhaust Emissions. *Renewable Energy* 33, 1936-1941
- Vaaraslahti, K., Ristimäki, J., Virtanen, A., Keskinen, J., Giechaskiel, B., Solla, A. (2006). Effect of Oxidation Catalysts on Diesel Soot Particles. *Environmental Science and Technology* 40, 4776-4781
- Vasic, A.-M., Weilenmann, M.F., Saxer, C., Mattrel, P. (2004). Nachführung der Emissionsgrundlagen Strassenverkehr. Ergänzung der Messdaten auf das Bezugsjahr 2000, Zweiräder, Standardprogramm. Untersuchungsbericht der EMPA, Dübendorf
- VDB (2009). Biodiesel Marktdaten. Zu finden unter <<http://www.biokraftstoffverband.de/de/biodiesel/marktdaten.html>>, [zitiert am 21.02.2009]
- VDI (1989). Messen von Emissionen/ Messen von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAH)/ Messen von PAH in Abgasen von PKW-Otto- und -Dieselmotoren/ Gaschromatographische Bestimmung. VDI 3872 Teil 1
- VDI (1996). Chemisch-analytische Bestimmung des elementaren Kohlenstoffes nach Extraktion und Thermodesorption des organischen Kohlenstoffes. VDI 2465
- Virtanen, A.K.K., Ristimäki, J.M., Vaaraslahti, K.M., Keskinen, J. (2004). Effects of Engine Load on Diesel Soot Particles. *Environmental Science and Technology* 38, 2551-2556
- Voshaar, T.H., Heyder, J., Köhler, D., Krug, N., Nowak, D., Scheuch, G., Schulz, H., Witt, C. (2005). Partikuläre Luftverunreinigung und ihre Folgen für die menschliche Gesundheit Stellungnahme der deutschen Gesellschaft für Pneumologie (DGP) zur aktuellen Feinstaub-Diskussion. *Pneumologie* 07, 470-476
- Wachter, F., Cartellieri, W.P. (1987). Wege zukünftiger Emissionsgrenzwerte bei LKW-Dieselmotoren. 8. Internationales Wiener Motorensymposium 1987, VDI-Bericht 86, 206 - 239, VDI Verlag, Düsseldorf
- Wachter, F. (2007). Die Umweltrelevanz des Dieselmotors. Vorlesungsskript der TU Graz.
- Walsh, M.P. (2007). Can China Control the Side Effects of Motor Vehicle Growth? *Natural Resources Forum* 31, 21-34

- Wall, J.C., Hoekman, J.C. (1984). Fuel Composition Effects on Heavy-Duty Diesel Particulate Emissions. SAE paper 841364, 197-238.
- Wang, Z., Stout, S.A. (2006). Oil Spill Environmental Forensics: Fingerprinting and Source Identification. Academic Press
- Wei, Q., Kittelson, D.B., Watts, W.F. (2001). Single-Stage Dilution Tunnel Performance. SAE paper 2001-01-0201
- Wichmann, H.E., Peters, A. (2000). Epidemiological Evidence of Ultrafine Particle Exposure. Philosophic Transactions of the Royal Society London A 358, 2751-2769
- Wichmann, H.E. (2003). Abschätzung positiver gesundheitlicher Auswirkungen durch den Einsatz von Partikelfiltern bei Dieselfahrzeugen in Deutschland. Zu finden unter <<http://www.salzburg.gv.at/partikelfilter-gesundheit.2003.pdf>>, [zitiert am 30.05.2007]
- Wiedensohler, A. (1988). An Approximation of the Bipolar Charge Distribution for Particles in the Submicron Size Range. Journal of Aerosol Science 19, 387-389
- Wiedensohler, A., Fissan, H.J. (1988). Aerosol Charging in High Purity Gases. Journal of Aerosol Science 19, 867-870
- Witze, P.O., Chase, R.E., Maricq, M.M., Podsiadlik, D.H., Xu, N. (2004). Time Resolved Measurements of Exhaust PM for FTP-75: Comparison of LII, ELPI, and TEOM Techniques. SAE paper 2004-01-0964
- Zannis, T.C., Hountalas, D.T., Kouremenos, D.A. (2004). Experimental Investigation to Specify the Effect of Oxygenated Additive Content and Type on DI Diesel Engine Performance and Emissions. SAE paper 2004-01-0097
- Zeldovich, Y.B. (1946). The Oxidation of Nitrogen in Combustion and Explosions. Acta Physicochemica 21, 577-628
- Zhang, K.M., Wexler, A.S. (2002). A Hypothesis for Growth of Fresh Atmospheric Nuclei. Journal of Geophysical Research-Atmospheres 107, 4577
- Zikoridse, G., Hofmann, U. (2006). Konzepte und Strategien zur Lösung der Schadstoffproblematik sowie Hinweise zur Verwendung von Biodiesel. Tiefbau 12, 696-701

A Anhang

A.1 Kraftstoffanalysen

Tabelle A.1-1: Kraftstoffanalyse für Rapsölmethylester (RME)

Kennwert	Ergebnis	Einheit	Grenzwerte nach DIN EN 14214		Methode
			Min.	Max.	
Cetanzahl	54,5	---	51,0	---	IP498
Dichte (15°C)	883,9	kg/m ³	860	900	DIN ISO 12185
Flammpunkt	167	°C	120	---	DIN EN 3679
CFPP	-14	°C	---	-20	DIN EN 116
Schwefelgehalt	2,3	mg/kg	---	10	DIN EN ISO 20884
Kin. Viskosität (40°C)	4,48	mm ² /s	3,5	5,0	DIN EN ISO 3104
Koksrückstand	0,10	Gew. %	---	0,30	DIN EN ISO 10370
Aschegehalt	< 0,001	Gew. %	---	0,02	ISO 3987
Wassergehalt	366	mg/kg	---	500	DIN EN ISO 12937
Korrosionswirkung auf Kupfer	1	Korr.Grad	Klasse 1		DIN EN ISO 2160
Gesamtverschmutzung	4	mg/kg	---	24	DIN EN 12662
Oxidationsstabilität	7,1	h	6,0		DIN EN ISO 14112
Säurezahl	0,166	mg KOH/g	---	0,5	DIN EN14104
Iodzahl	115	g Iod/100 g	---	120	DIN EN 14111
Methanolgehalt	0,04	Gew. %	---	0,20	DIN EN 14110
Linolensäure-ME-Gehalt	10,6	Gew. %	---	12,0	DIN EN 14103
Gehalt an freiem Glycerin	<0,01	Gew. %	---	0,02	DIN EN 14105
Monoglycerid-Gehalt	0,62	Gew. %	---	0,80	DIN EN 14105
Diglycerid-Gehalt	0,14	Gew. %	---	0,20	DIN EN 14105
Triglycerid-Gehalt	0,04	Gew. %	---	0,20	DIN EN 14105
Gehalt an Gesamtglycerin	0,18	Gew. %	---	0,25	DIN EN 14105
Phosphorgehalt	0,6	mg/kg	---	10,0	DIN EN 14107
Alkaligehalt (Na + K)	0,6	mg/kg	---	5,0	E DIN-EN 14538
Erdalkaligehalt (Ca + Mg)	< 0,5	mg/kg	---	5,0	E DIN-EN 14538

Tabelle A.1-2: Kraftstoffanalyse für B5Ult

Kennwert	Ergebnis	Einheit	Grenzwerte nach DIN EN 590:2004		Methode
			Min.	Max.	
Cetanzahl	58,5	---	51,0	---	DIN EN ISO 5165
Cetanindex	59,4	---	46,0	---	DIN EN ISO 4264
Dichte (15°C)	831,1	kg/m ³	820	845	DIN ISO 12185
Polyzykl. arom. KW (PAK)	0,7	Gew. %	---	11	DIN EN 12916
Flammpunkt	85	°C	55	---	DIN EN 2719
CFPP	-29	°C	---	-20	DIN EN 116
Schwefelgehalt	1,1	mg/kg	---	50	DIN EN ISO 20884
Kin. Viskosität (40°C)	3,267	mm ² /s	2,0	4,5	DIN EN ISO 3104
Koksrückstand	0,11	Gew. %	---	0,3	DIN EN ISO 10370
Aschegehalt	0,003	Gew. %	---	0,01	DIN EN ISO 6245
Wassergehalt	37	mg/kg	---	200	DIN EN ISO 12937
Korrosionswirkung auf Kupfer	1	Korr.Grad	Klasse 1		DIN EN ISO 2160
Gesamtverschmutzung	4	mg/kg	---	24	DIN EN 12662
Oxidationsstabilität	< 1,0	g/m ³	---	25	DIN EN ISO 12205
Vol. % aufgefangen bei 250°C	22,8	Vol. %	---	< 65	DIN EN ISO 3405
Vol. % aufgefangen bei 350°C	97,9	Vol. %	85	---	
Destillation 95%	341,8	°C	---	360	
Fettsäuremethylester-Gehalt	4,8	Vol. %	---	5,0	DIN-EN 14078

Tabelle A.1-3: Kraftstoffanalyse für Ultimate

Kennwert	Ergebnis	Einheit	Grenzwerte nach DIN EN 590:2004		Methode
			Min.	Max.	
Cetanzahl	58,1	---	51,0	---	DIN EN ISO 5165
Cetanindex	59,9	---	46,0	---	DIN EN ISO 4264
Dichte (15°C)	828,5	kg/m ³	820	845	DIN ISO 12185
Polyzykl. arom. KW (PAK)	0,7	Gew. %	---	11	DIN EN 12916
Flammpunkt	85	°C	55	---	DIN EN 2719
CFPP	-30	°C	---	-20	DIN EN 116
Schwefelgehalt	< 1,0	mg/kg	---	50	DIN EN ISO 20884
Kin. Viskosität (40°C)	3,23	mm ² /s	2,0	4,5	DIN EN ISO 3104
Koksrückstand	0,02	Gew. %	---	0,30	DIN EN ISO 10370
Aschegehalt	0,003	Gew. %	---	0,01	DIN EN ISO 6245
Wassergehalt	15	mg/kg	---	200	DIN EN ISO 12937
Korrosionswirkung auf Kupfer	1	Korr.Grad	Klasse 1		DIN EN ISO 2160
Gesamtverschmutzung	7	mg/kg	---	24	DIN EN 12662
Oxidationsstabilität	1	g/m ³	---	25	DIN EN ISO 12205
Vol. % aufgefangen bei 250°C	24,5	Vol. %	---	<65	DIN EN ISO 3405
Vol. % aufgefangen bei 350°C	97,3	Vol. %	85	---	
Destillation 95%	343,0	°C	---	360	
Fettsäuremethylester-Gehalt	< 0,1	Vol. %	---	5,0	DIN-EN 14078

Tabelle A.1-4: Kraftstoffanalyse für V-Power

Kennwert	Ergebnis	Einheit	Grenzwerte nach DIN EN 590:2004		Methode
			Min.	Max.	
Cetanzahl	56,7	---	51,0	---	DIN EN ISO 5165
Cetanindex	57,6	---	46,0	---	DIN EN ISO 4264
Dichte (15°C)	835,3	kg/m ³	820	845	DIN ISO 12185
Polyzykl. arom. KW (PAK)	3,0	Gew. %	---	11	DIN EN 12916
Flammpunkt	64	°C	55	---	DIN EN 2719
CFPP	-18	°C	---	-20	DIN EN 116
Schwefelgehalt	7,6	mg/kg	---	50	DIN EN ISO 20884
Kin. Viskosität (40°C)	3,301	mm ² /s	2,0	4,5	DIN EN ISO 3104
Koksrückstand	0,07	Gew. %	---	0,30	DIN EN ISO 10370
Aschegehalt	0,002	Gew. %	---	0,01	DIN EN ISO 6245
Wassergehalt	48	mg/kg	---	200	DIN EN ISO 12937
Korrosionswirkung auf Kupfer	1	Korr.Grad	Klasse 1		DIN EN ISO 2160
Gesamtverschmutzung	10	mg/kg	---	24	DIN EN 12662
Oxidationsstabilität	2	g/m ³	---	25	DIN EN ISO 12205
Vol. % aufgefangen bei 250°C	19,5	Vol. %	---	< 65	DIN EN ISO 3405
Vol. % aufgefangen bei 350°C	93,0	Vol. %	85	---	
Destillation 95%	356,0	°C	---	360	
Fettsäuremethylester-Gehalt	3,4	Vol. %	---	5,0	DIN-EN 14078

Tabelle A.1-5: Kraftstoffanalyse für Referenzdieselskraftstoff (DK_{ref})

Kennwert	Ergebnis	Einheit	Grenzwerte nach DIN EN 590:2004		Methode
			Min.	Max.	
Cetanzahl	53,2	---	52,0	54,0	DIN EN ISO 5165
Dichte (15°C)	833,8	kg/m ³	833	837,0	DIN ISO 3675
Destillation FBP	358,9	°C	---	370,0	DIN EN ISO 3405
Flammpunkt	102	°C	55	---	DIN EN 2719
CFPP	-27	°C	---	-5	DIN EN 116
Kin. Viskosität (40°C)	3,206	mm ² /s	2,3	3,3	DIN EN ISO 3104
Monoaromatengehalt	16,0	Gew. %	---	---	IP 391
Diaromatengehalt	4,3	Gew. %	---	---	IP 391
Polyaromatengehalt	0,1	Gew. %	---	---	IP 391
Aromatengehalt	20,4	Gew. %	---	---	IP 391
Polyzyklengehalt	4,4	Gew. %	3,0	6,0	IP 391
Schwefelgehalt	< 1	mg/kg	---	10	ASTM D5453
Koksrückstand	0,01	Gew. %	---	0,2	DIN EN ISO 10370
Aschegehalt	0,001	Gew. %	---	0,01	DIN EN ISO 6245
Wassergehalt	0,002	Gew. %	---	0,02	DIN EN ISO 12937
Korrosionswirkung auf Kupfer	1	Korr.Grad	Klasse 1		DIN EN ISO 2160
Neutralisationszahl	0,00	mg KOH/g	---	0,02	ASTM D974
Oxidationsstabilität	< 1	g/m ³	---	25	DIN EN ISO 12205
Destillation 10%	251,0	°C	---	---	DIN EN ISO 3405
Destillation 50%	270,7	°C	245,0	---	
Destillation 90%	320,8	°C	---	---	
Destillation 95%	345,1	°C	---	360	
Wasserstoffgehalt	13,73	Gew. %	---	---	ASTM D3343
Kohlenstoffgehalt	86,27	Gew. %	---	---	ASTM D3343
Heizwert	43,238	MJ/kg	---	---	ASTM D3338

Tabelle A.1-6: Kraftstoffanalyse für Cutec1

Kennwert	Ergebnis	Einheit	Grenzwerte nach DIN EN 590:2004		Methode
			Min.	Max.	
Cetanzahl	58,5	---	51,0	---	DIN EN ISO 5165
Cetanindex	65,5	---	46,0	---	DIN EN ISO 4264
Dichte (15°C)	796,0	kg/m ³	820	845	DIN ISO 12185
Polyzykl. arom. KW (PAK)	< 0,1	Gew. %	---	11	DIN EN 12916
Flammpunkt	92	°C	55	---	DIN EN 2719
CFPP	-27	°C	---	-20	DIN EN 116
Schwefelgehalt	< 1,0	mg/kg	---	50	DIN EN ISO 20884
Kin. Viskosität (40°C)	2,55	mm ² /s	2,0	4,5	DIN EN ISO 3104
Koksrückstand	0,03	Gew. %	---	0,30	DIN EN ISO 10370
Aschegehalt	< 0,001	Gew. %	---	0,010	DIN EN ISO 6245
Wassergehalt	17	mg/kg	---	200	DIN EN ISO 12937
Korrosionswirkung auf Kupfer	1	Korr.Grad	Klasse 1		DIN EN ISO 2160
Gesamtverschmutzung	< 1	mg/kg	---	24	DIN EN 12662
Oxidationsstabilität	10,1	g/m ³	---	25	DIN EN ISO 12205
Vol. % aufgefangen bei 250°C	63,1	Vol. %	---	<65	DIN EN ISO 3405
Vol. % aufgefangen bei 350°C	> 97	Vol. %	85	---	
Destillation 95%	327,0	°C	---	360	
Fettsäuremethylester-Gehalt	< 0,1	Vol. %	---	5,0	DIN-EN 14078

Tabelle A.1-7: Kraftstoffanalyse für Cutec2

Kennwert	Ergebnis	Einheit	Grenzwerte nach DIN EN 590:2004		Methode
			Min.	Max.	
Cetanzahl	61,1	---	51,0	---	DIN EN ISO 5165
Cetanindex	68,8	---	46,0	---	DIN EN ISO 4264
Dichte (15°C)	807,7	kg/m ³	820	845	DIN ISO 12185
Polyzykl. arom. KW (PAK)	< 0,1	Gew. %	---	11	DIN EN 12916
Flammpunkt	99	°C	55	---	DIN EN 2719
CFPP	-40	°C	---	-20	DIN EN 116
Schwefelgehalt	14	mg/kg	---	50	DIN EN ISO 20884
Kin. Viskosität (40°C)	3,74	mm ² /s	2,0	4,5	DIN EN ISO 3104
Koksrückstand	0,02	Gew. %	---	0,30	DIN EN ISO 10370
Aschegehalt	< 0,001	Gew. %	---	0,010	DIN EN ISO 6245
Wassergehalt	57	mg/kg	---	200	DIN EN ISO 12937
Korrosionswirkung auf Kupfer	1	Korr.Grad	Klasse 1		DIN EN ISO 2160
Gesamtverschmutzung	21	mg/kg	---	24	DIN EN 12662
Oxidationsstabilität	n.b.	g/m ³	---	25	DIN EN ISO 12205
Vol. % aufgefangen bei 250°C	27,0	Vol. %	---	< 65	DIN EN ISO 3405
Vol. % aufgefangen bei 350°C	94,6	Vol. %	85	---	
Destillation 95%	352,4	°C	---	360	
Fettsäuremethylester-Gehalt	0,2	Vol. %	---	5,0	DIN-EN 14078

n.b. nicht bestimmt

Tabelle A.1-8: Kraftstoffanalyse für Cutec3

Kennwert	Ergebnis	Einheit	Grenzwerte nach DIN EN 590:2004		Methode
			Min.	Max.	
Cetanzahl	62,0	---	51,0	---	DIN EN ISO 5165
Cetanindex	71,1	---	46,0	---	DIN EN ISO 4264
Dichte (15°C)	814,2	kg/m ³	820	845	DIN ISO 12185
Polyzykl. arom. KW (PAK)	< 0,1	Gew. %	---	11	DIN EN 12916
Flammpunkt	107	°C	55	---	DIN EN 2719
CFPP	-31	°C	---	-20	DIN EN 116
Schwefelgehalt	2,4	mg/kg	---	50	DIN EN ISO 20884
Kin. Viskosität (40°C)	4,72	mm ² /s	2,0	4,5	DIN EN ISO 3104
Koksrückstand	< 0,01	Gew. %	---	0,30	DIN EN ISO 10370
Aschegehalt	< 0,001	Gew. %	---	0,010	DIN EN ISO 6245
Wassergehalt	30	mg/kg	---	200	DIN EN ISO 12937
Korrosionswirkung auf Kupfer	1	Korr.Grad	Klasse 1		DIN EN ISO 2160
Gesamtverschmutzung	119	mg/kg	---	24	DIN EN 12662
Oxidationsstabilität	550	g/m ³	---	25	DIN EN ISO 12205
Vol. % aufgefangen bei 250°C	5,3	Vol. %	---	< 65	DIN EN ISO 3405
Vol. % aufgefangen bei 350°C	93,1	Vol. %	85	---	
Destillation 95%	359,6	°C	---	360	
Fettsäuremethylester-Gehalt	0,2	Vol. %	---	5,0	DIN-EN 14078

Tabelle A.1-9: Kraftstoffanalyse für Cutec4

Kennwert	Ergebnis	Einheit	Grenzwerte nach DIN EN 590:2004		Methode
			Min.	Max.	
Cetanzahl	54,3	---	51,0	---	DIN EN ISO 5165
Cetanindex	67,8	---	46,0	---	DIN EN ISO 4264
Dichte (15°C)	789,3	kg/m³	820	845	DIN ISO 12185
Polyzykl. arom. KW (PAK)	< 0,1	Gew. %	---	11	DIN EN 12916
Flammpunkt	90	°C	55	---	DIN EN 2719
CFPP	-42	°C	---	-20	DIN EN 116
Schwefelgehalt	< 1,0	mg/kg	---	50	DIN EN ISO 20884
Kin. Viskosität (40°C)	2,22	mm²/s	2,0	4,5	DIN EN ISO 3104
Koksrückstand	< 0,01	Gew. %	---	0,30	DIN EN ISO 10370
Aschegehalt	< 0,001	Gew. %	---	0,010	DIN EN ISO 6245
Wassergehalt	25	mg/kg	---	200	DIN EN ISO 12937
Korrosionswirkung auf Kupfer	1	Korr.Grad	Klasse 1		DIN EN ISO 2160
Gesamtverschmutzung	6	mg/kg	---	24	DIN EN 12662
Oxidationsstabilität	1	g/m³	---	25	DIN EN ISO 12205
Vol. % aufgefangen bei 250°C	67,9	Vol. %	---	< 65	DIN EN ISO 3405
Vol. % aufgefangen bei 350°C	> 97	Vol. %	85	---	
Destillation 95%	313,1	°C	---	360	
Fettsäuremethylester-Gehalt	< 0,1	Vol. %	---	5,0	DIN-EN 14078

Tabelle A.1-10: Kraftstoffanalyse für Biopar

Kennwert	Ergebnis	Einheit	Grenzwerte nach DIN EN 590:2004		Methode
			Min.	Max.	
Cetanzahl	58,0	---	51,0	---	DIN EN ISO 5165
Polyzykl. arom. KW (PAK)	< 0,1	Gew. %	---	11	DIN EN 12916
Schwefelgehalt	< 1	mg/kg	---	50	DIN EN ISO 20884
Vol. % aufgefangen bei 250°C	50,0	Vol. %	---	< 65	DIN EN ISO 3405
Vol. % aufgefangen bei 350°C	> 98	Vol. %	85	---	
Destillation 95%	327,9	°C	---	360	
Destillationsbeginn	216,7	°C	---	---	
Destillation 10%	230,3	°C	---	---	
Destillation 50%	250,0	°C	---	---	
Destillation 90%	306,4	°C	---	---	
Destillationsende	345,7	°C	---	---	

Tabelle A.1-11: Kraftstoffanalyse für Sojaölmethylester (SME)

Kennwert	Ergebnis	Einheit	Grenzwerte nach DIN EN 14214		Methode
			Min.	Max.	
Cetanzahl	51,1	---	51,0	---	IP498
Dichte (15°C)	886,4	kg/m³	860	900	DIN ISO 12185
Flammpunkt	168	°C	120	---	DIN EN 3679
CFPP	-7	°C	---	-20	DIN EN 116
Schwefelgehalt	1,7	mg/kg	---	10	DIN EN ISO 20884
Kin. Viskosität (40°C)	4,297	mm²/s	3,5	5,0	DIN EN ISO 3104
Koksrückstand	0,19	Gew. %	---	0,30	DIN EN ISO 10370
Aschegehalt	< 0,01	Gew. %	---	0,02	ISO 3987
Wassergehalt	521	mg/kg	---	500	DIN EN ISO 12937
Korrosionswirkung auf Kupfer	1	Korr.Grad	Klasse 1		DIN EN ISO 2160
Gesamtverschmutzung	96	mg/kg	---	24	DIN EN 12662
Oxidationsstabilität	2,3	h	6,0		DIN EN ISO 14112
Säurezahl	0,135	mg KOH/g	---	0,5	DIN EN14104
Iodzahl	129	g Iod/100 g	---	120	DIN EN 14111
Methanolgehalt	0,01	Gew. %	---	0,20	DIN EN 14110
Linolensäure-ME-Gehalt	6,5	Gew. %	---	12,0	DIN EN 14103
Gehalt an freiem Glycerin	0,01	Gew. %	---	0,02	DIN EN 14105
Monoglycerid-Gehalt	0,45	Gew. %	---	0,80	DIN EN 14105
Diglycerid-Gehalt	0,19	Gew. %	---	0,20	DIN EN 14105
Triglycerid-Gehalt	0,20	Gew. %	---	0,20	DIN EN 14105
Gehalt an Gesamtglycerin	0,17	Gew. %	---	0,25	DIN EN 14105
Phosphorgehalt	< 0,5	mg/kg	---	10,0	DIN EN 14107
Alkaligehalt (Na + K)	< 0,5	mg/kg	---	5,0	E DIN-EN 14538
Erdalkaligehalt (Ca + Mg)	< 0,5	mg/kg	---	5,0	E DIN-EN 14538

Tabelle A.1-12: Kraftstoffanalyse für Palmölmethylester (PME)

Kennwert	Ergebnis	Einheit	Grenzwerte nach DIN EN 14214		Methode
			Min.	Max.	
Cetanzahl	65,9	---	51,0	---	IP498
Dichte (15°C)	876,6	kg/m ³	860	900	DIN ISO 12185
Flammpunkt	162	°C	120	---	DIN EN 3679
CFPP	+1	°C	---	-20	DIN EN 116
Schwefelgehalt	< 1	mg/kg	---	10	DIN EN ISO 20884
Kin. Viskosität (40°C)	4,678	mm ² /s	3,5	5,0	DIN EN ISO 3104
Koksrückstand	0,15	Gew. %	---	0,30	DIN EN ISO 10370
Aschegehalt	< 0,01	Gew. %	---	0,02	ISO 3987
Wassergehalt	420	mg/kg	---	500	DIN EN ISO 12937
Korrosionswirkung auf Kupfer	1	Korr.Grad	Klasse 1		DIN EN ISO 2160
Gesamtverschmutzung	9	mg/kg	---	24	DIN EN 12662
Oxidationsstabilität	1,0	h	6,0		DIN EN ISO 14112
Säurezahl	0,793	mg KOH/g	---	0,5	DIN EN14104
Iodzahl	64	g Iod/100 g	---	120	DIN EN 14111
Methanolgehalt	0,02	Gew. %	---	0,20	DIN EN 14110
Linolensäure-ME-Gehalt	0,3	Gew. %	---	12,0	DIN EN 14103
Gehalt an freiem Glycerin	0,02	Gew. %	---	0,02	DIN EN 14105
Monoglycerid-Gehalt	0,02	Gew. %	---	0,80	DIN EN 14105
Diglycerid-Gehalt	0,01	Gew. %	---	0,20	DIN EN 14105
Triglycerid-Gehalt	< 0,01	Gew. %	---	0,20	DIN EN 14105
Gehalt an Gesamtglycerin	0,03	Gew. %	---	0,25	DIN EN 14105
Phosphorgehalt	< 0,5	mg/kg	---	10,0	DIN EN 14107
Alkaligehalt (Na + K)	< 0,5	mg/kg	---	5,0	E DIN-EN 14538
Erdalkaligehalt (Ca + Mg)	< 0,5	mg/kg	---	5,0	E DIN-EN 14538

Tabelle A.1-13: Kraftstoffanalyse für Kokosmethylester (KME)

Kennwert	Ergebnis	Einheit	Grenzwerte nach DIN EN 14214		Methode
			Min.	Max.	
Cetanzahl	59,9	---	51,0	---	IP498
Dichte (15°C)	872,9	kg/m ³	860	900	DIN ISO 12185
Flammpunkt	124	°C	120	---	DIN EN 3679
CFPP	-10	°C	---	-20	DIN EN 116
Schwefelgehalt	21	mg/kg	---	10	DIN EN ISO 20884
Kin. Viskosität (40°C)	2,86	mm ² /s	3,5	5,0	DIN EN ISO 3104
Koksrückstand	< 0,01	Gew. %	---	0,30	DIN EN ISO 10370
Aschegehalt	< 0,01	Gew. %	---	0,02	ISO 3987
Wassergehalt	298	mg/kg	---	500	DIN EN ISO 12937
Korrosionswirkung auf Kupfer	1	Korr.Grad	Klasse 1		DIN EN ISO 2160
Gesamtverschmutzung	< 1	mg/kg	---	24	DIN EN 12662
Oxidationsstabilität	10,7	h	6,0		DIN EN ISO 14112
Säurezahl	0,557	mg KOH/g	---	0,5	DIN EN14104
Iodzahl	26	g Iod/100 g	---	120	DIN EN 14111
Methanolgehalt	< 0,01	Gew. %	---	0,20	DIN EN 14110
Linolensäure-ME-Gehalt	< 0,1	Gew. %	---	12,0	DIN EN 14103
Gehalt an freiem Glycerin	< 0,01	Gew. %	---	0,02	DIN EN 14105
Monoglycerid-Gehalt	0,01	Gew. %	---	0,80	DIN EN 14105
Diglycerid-Gehalt	0,01	Gew. %	---	0,20	DIN EN 14105
Triglycerid-Gehalt	< 0,01	Gew. %	---	0,20	DIN EN 14105
Gehalt an Gesamtglycerin	< 0,01	Gew. %	---	0,25	DIN EN 14105
Phosphorgehalt	< 0,5	mg/kg	---	10,0	DIN EN 14107
Alkaligehalt (Na + K)	< 0,5	mg/kg	---	5,0	E DIN-EN 14538
Erdalkaligehalt (Ca + Mg)	< 0,5	mg/kg	---	5,0	E DIN-EN 14538

A.2 Standards und Kalibriergeraden

A.2.1 Kalibriergeraden der Anionen in der wasserlöslichen Fraktion

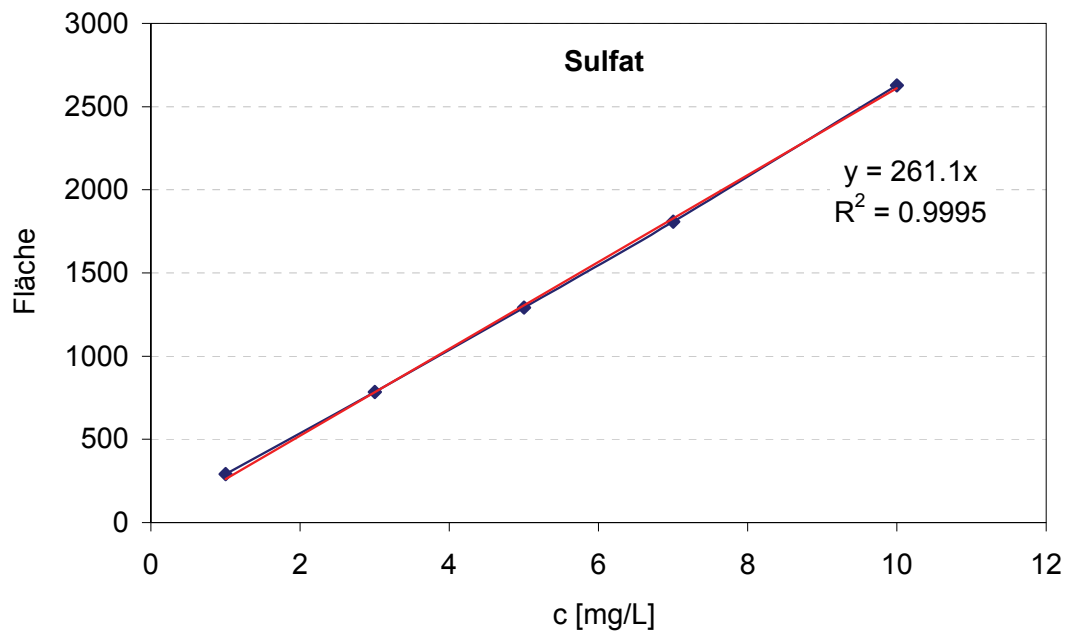


Abbildung A.2-1: Kalibriergerade mit Gleichung und Bestimmtheitsmaß für Sulfat.

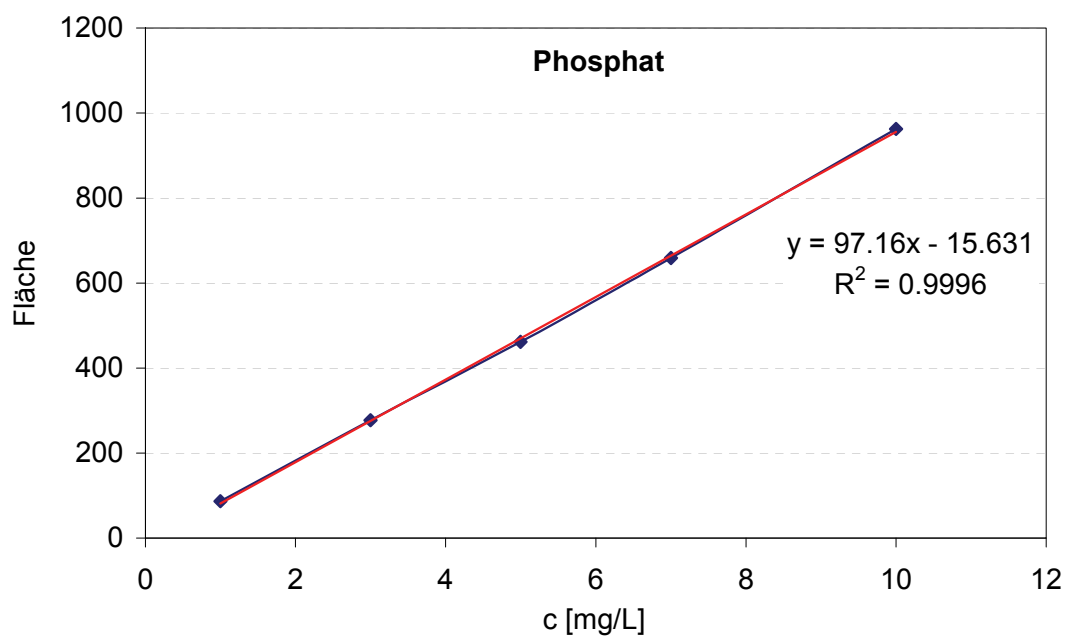


Abbildung A.2-2: Kalibriergerade mit Gleichung und Bestimmtheitsmaß für Phosphat.

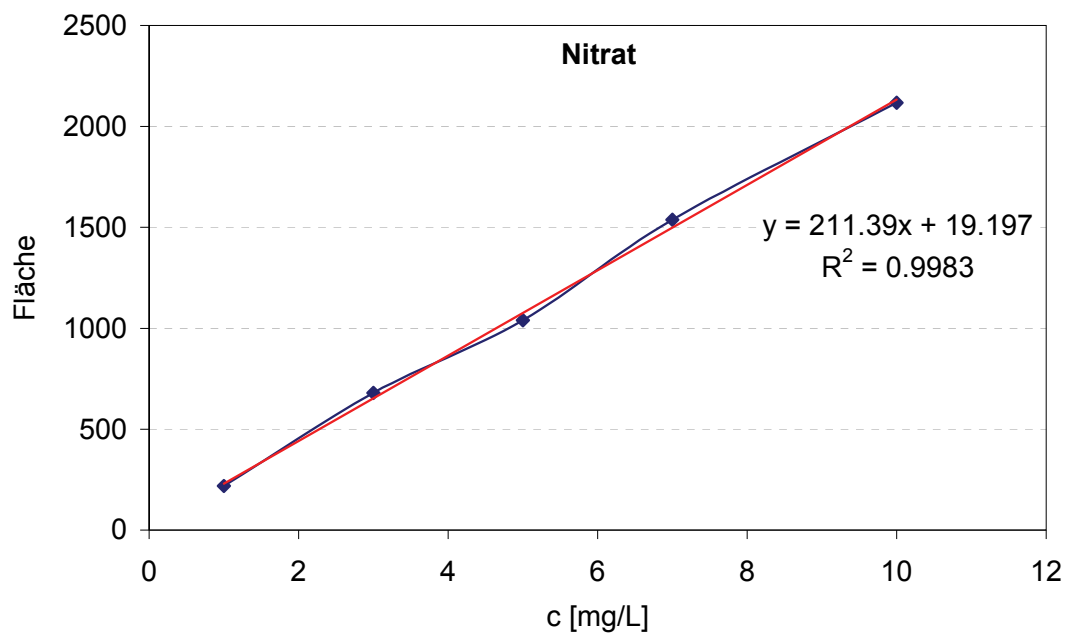


Abbildung A.2-3: Kalibriergerade mit Gleichung und Bestimmtheitsmaß für Nitrat.

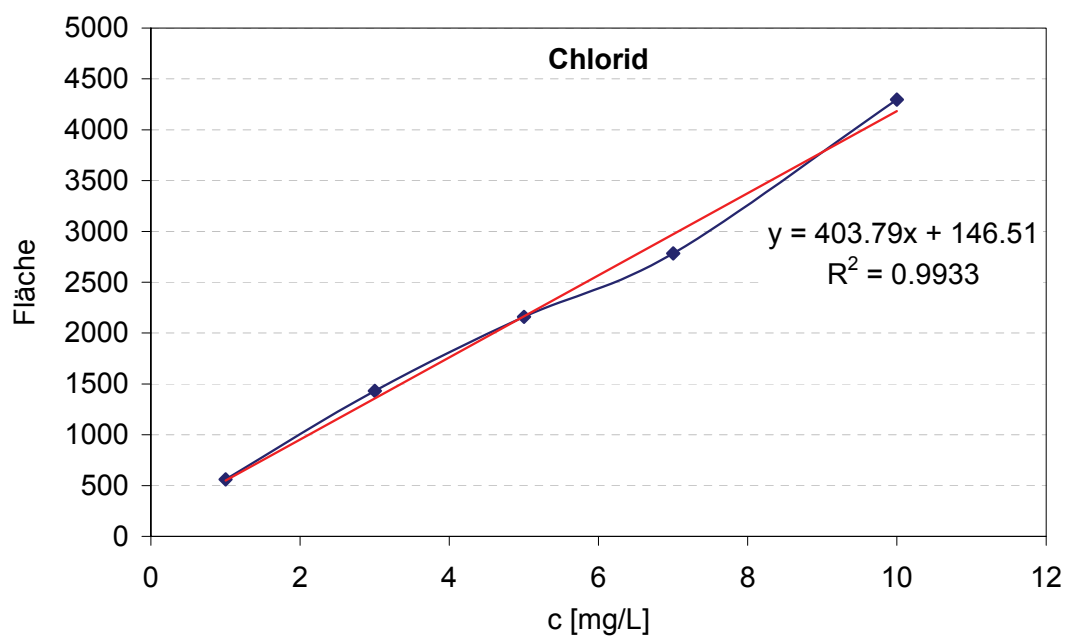


Abbildung A.2-4: Kalibriergerade mit Gleichung und Bestimmtheitsmaß für Chlorid.

A.2.2 Kalibriergeraden der Kraftstoffe und des Schmieröls

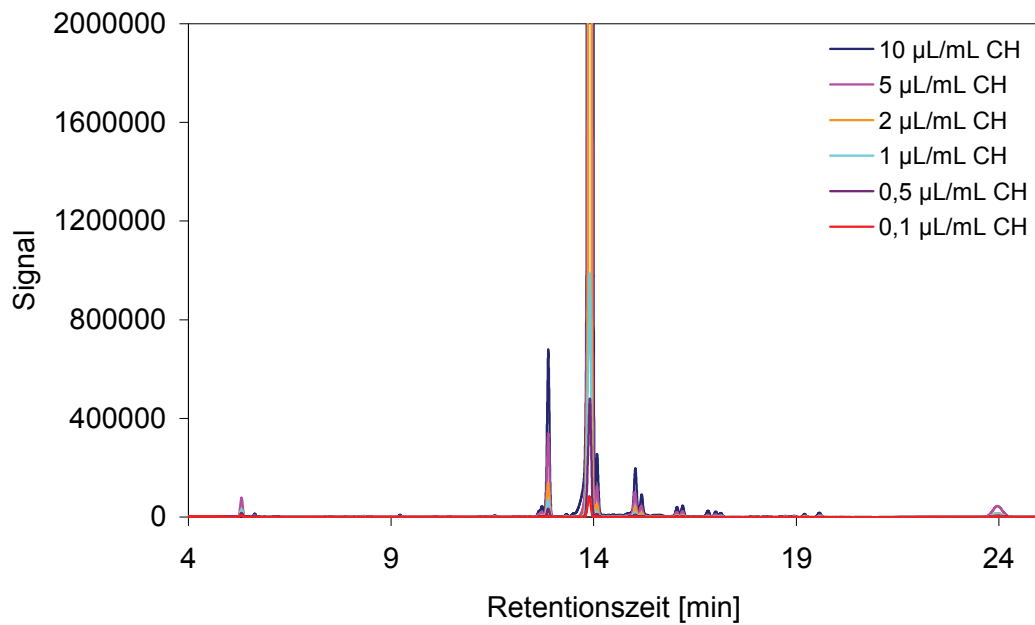


Abbildung A.2-5: Kalibrierstandards für RME.

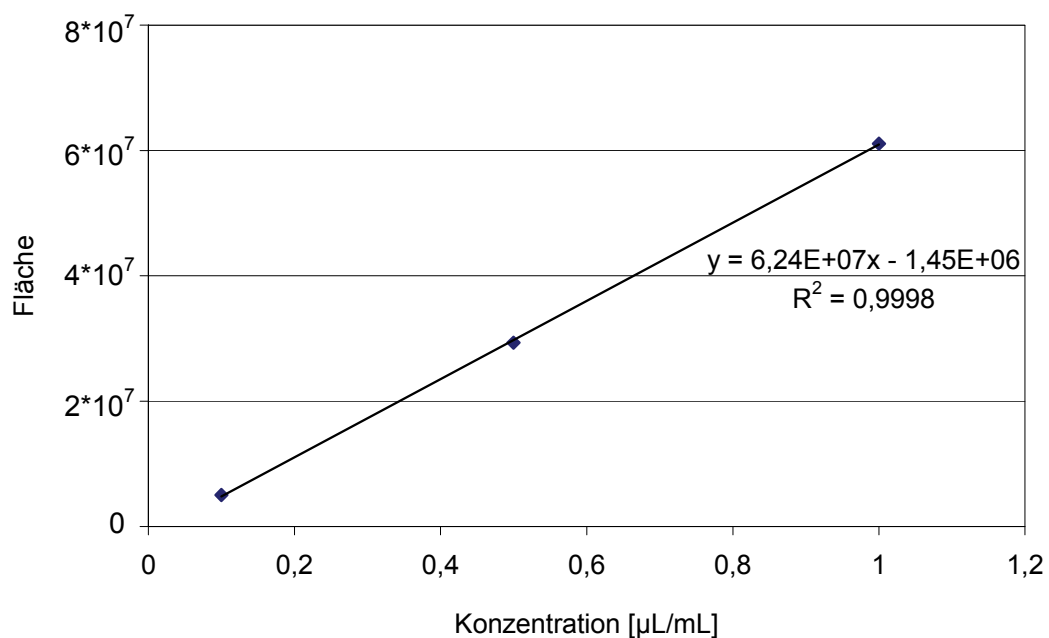


Abbildung A.2-6: Kalibriergerade mit Gleichung und Bestimmtheitsmaß für RME.

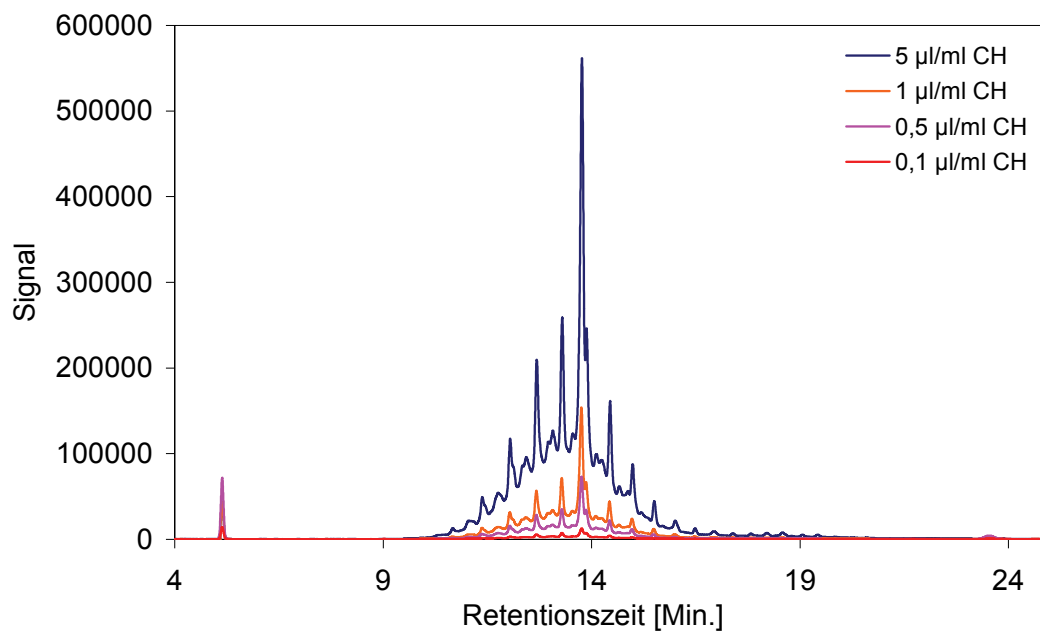


Abbildung A.2-7: Kalibrierstandards für B5Ult.

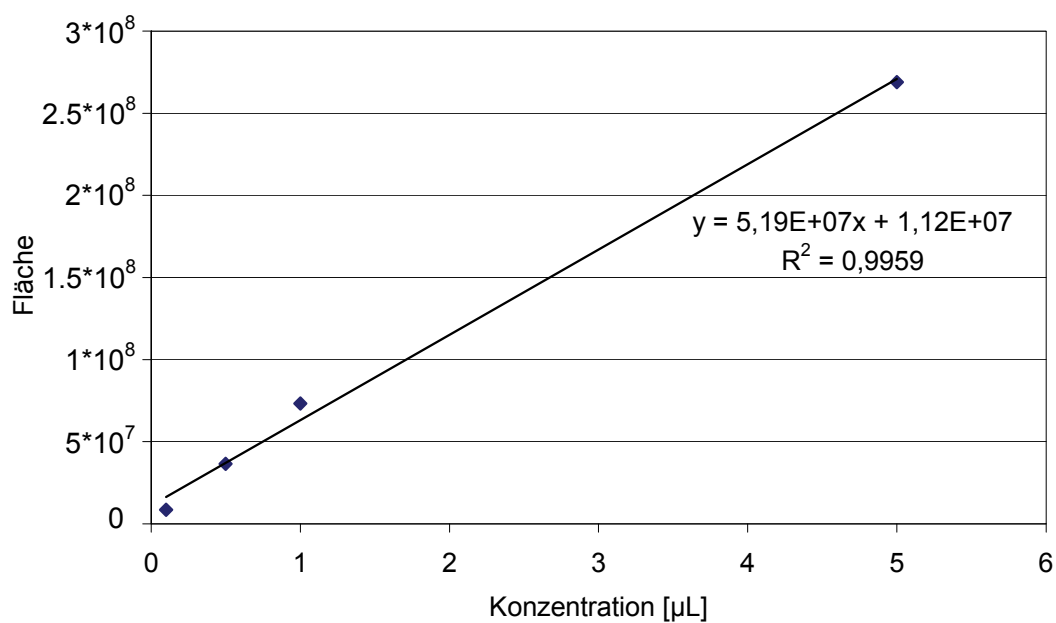


Abbildung A.2-8: Kalibriergerade mit Gleichung und Bestimmtheitsmaß für B5Ult.

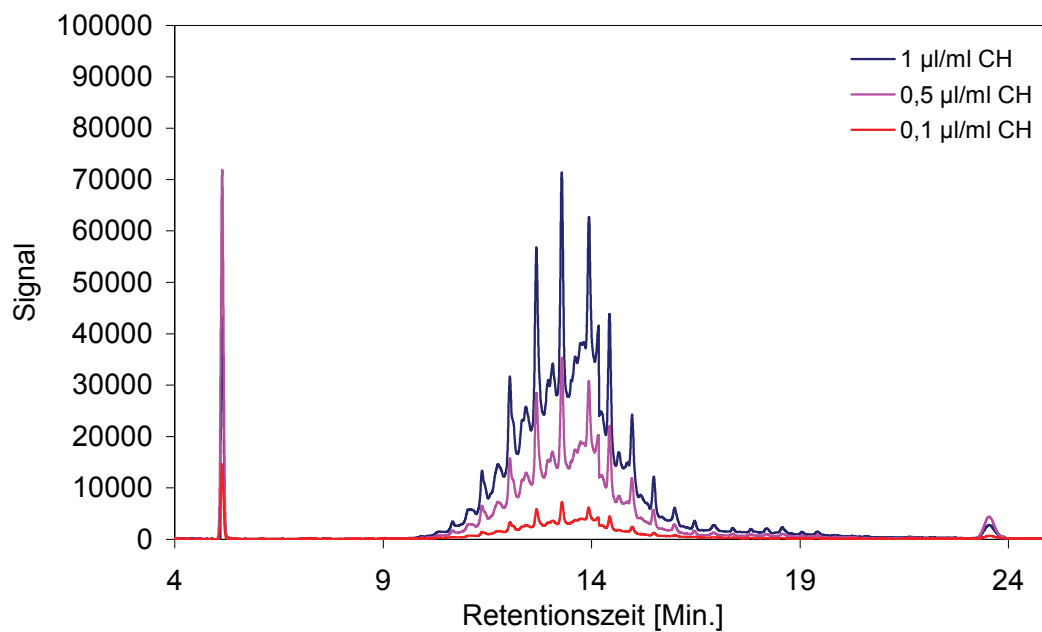


Abbildung A.2-9: Kalibrierstandards für Ultimate.

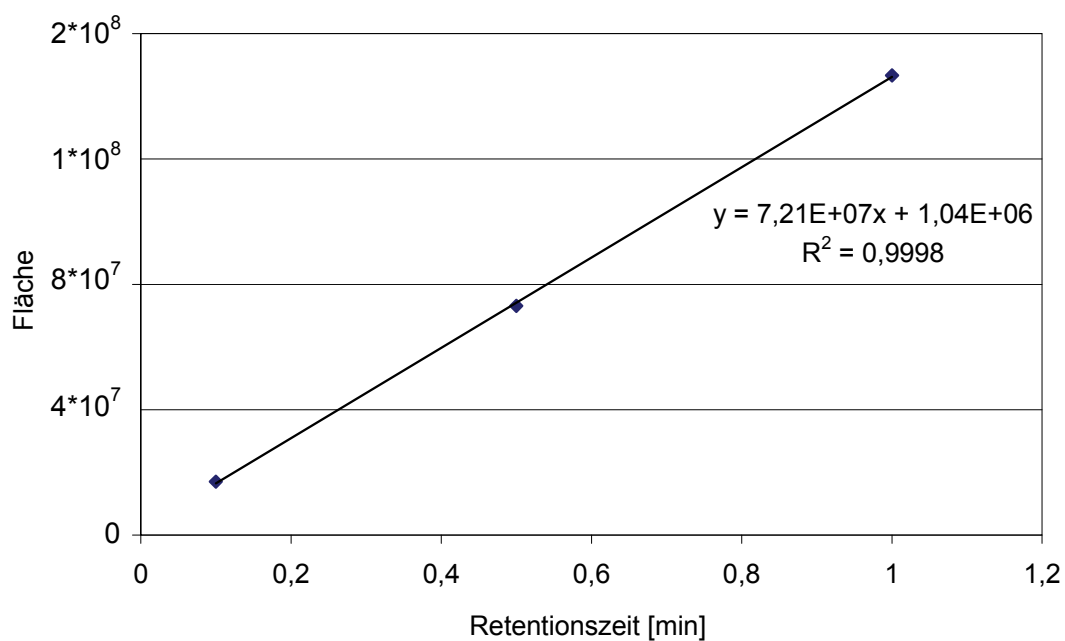


Abbildung A.2-10: Kalibriergerade mit Gleichung und Bestimmtheitsmaß für Ultimate.

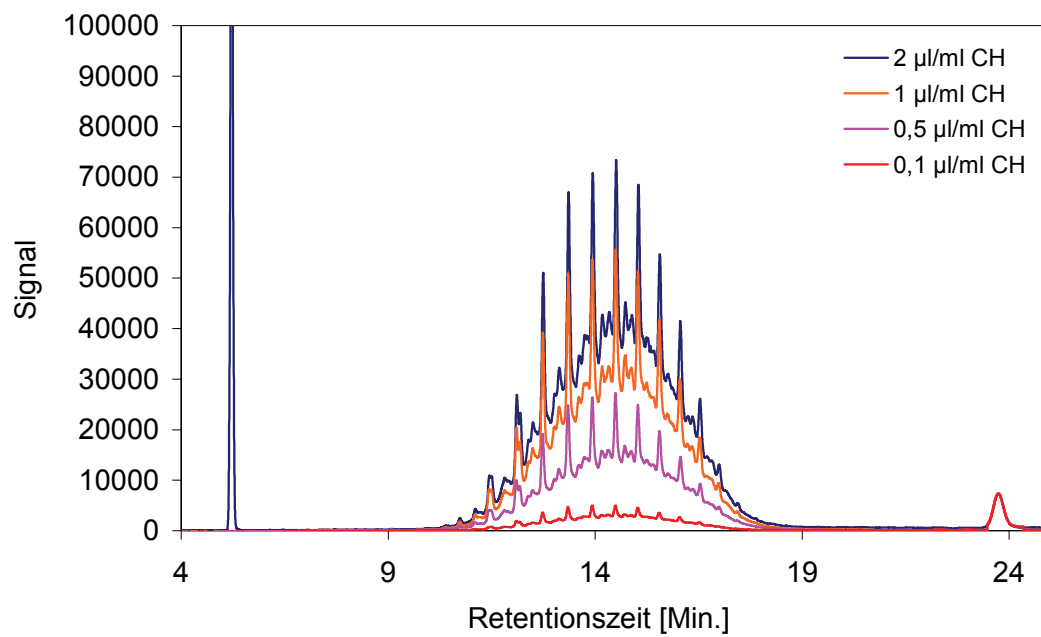


Abbildung A.2-11: Kalibrierstandards für V-Power.

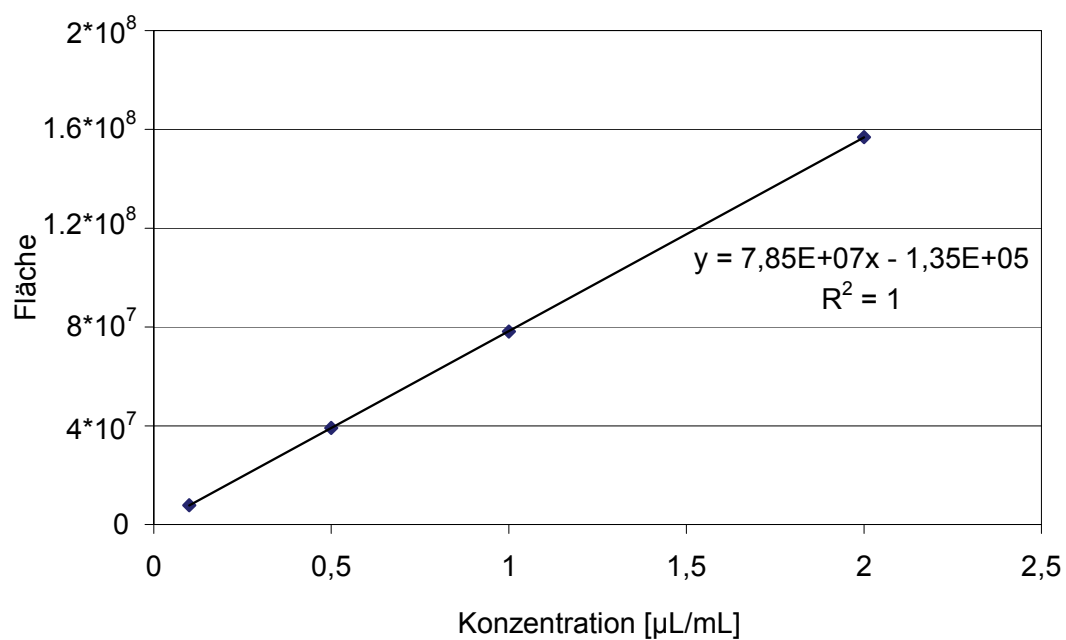


Abbildung A.2-12: Kalibriergerade mit Gleichung und Bestimmtheitsmaß für V-Power.

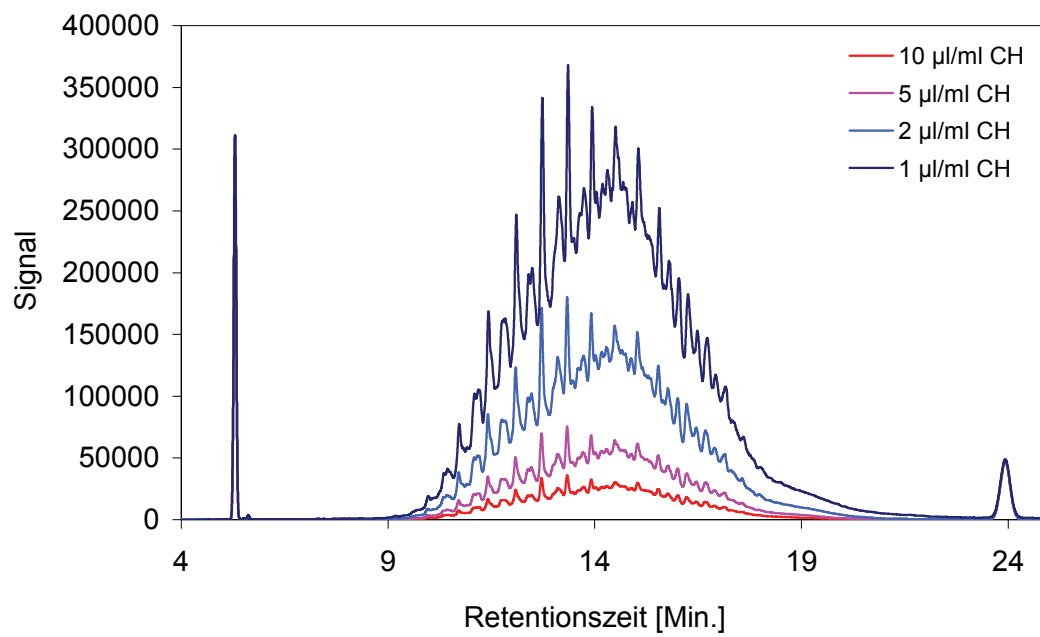


Abbildung A.2-13: Kalibrierstandards für DK_{ref} .

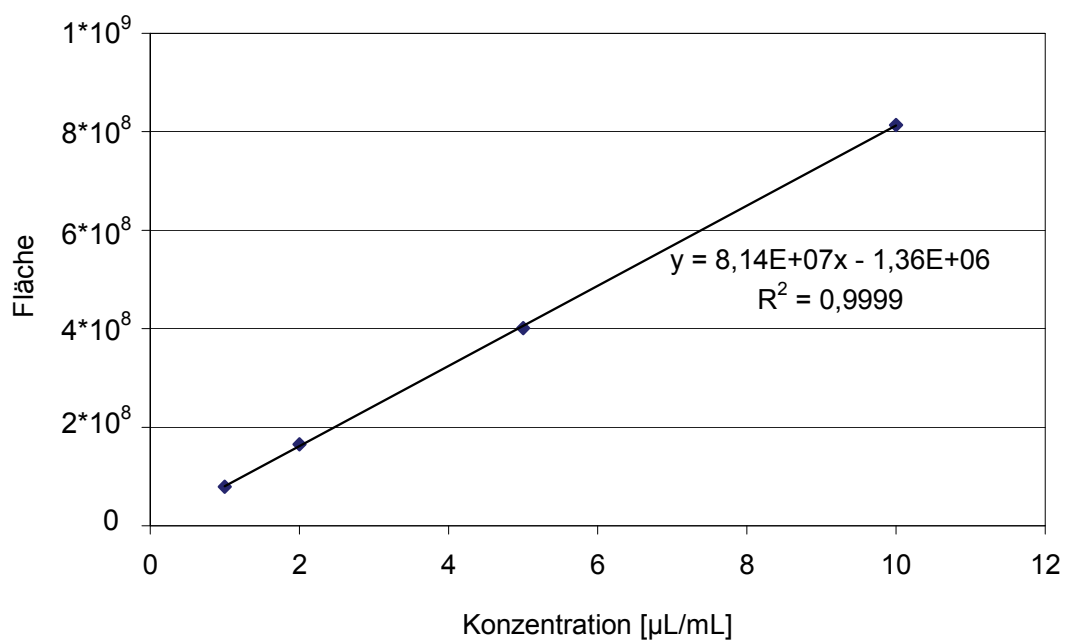


Abbildung A.2-14: Kalibriergerade mit Gleichung und Bestimmtheitsmaß für DK_{ref} .

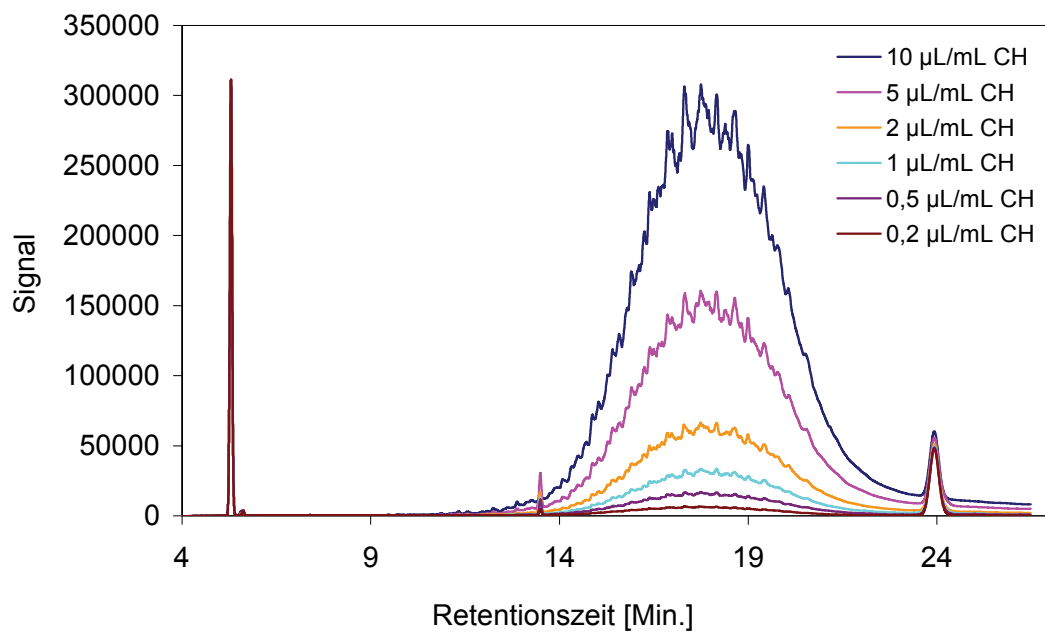


Abbildung A.2-15: Kalibrierstandards für das Schmieröl (*Total Quartz 5000*).

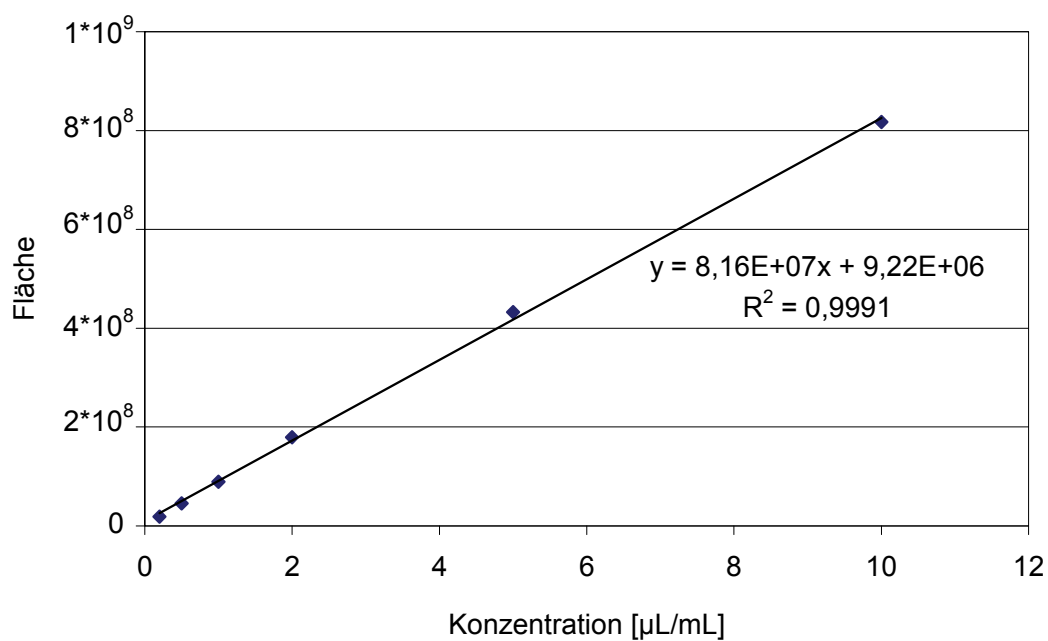
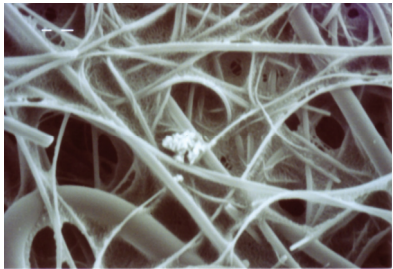


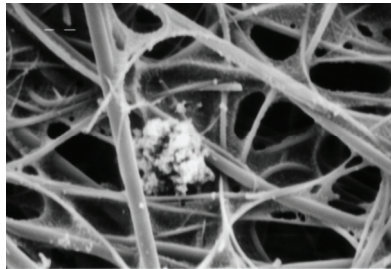
Abbildung A.2-16: Kalibriergerade mit Gleichung und Bestimmtheitsmaß für das verwendete Schmieröl (*Total Quartz 5000*).

A.3 REM-Aufnahmen

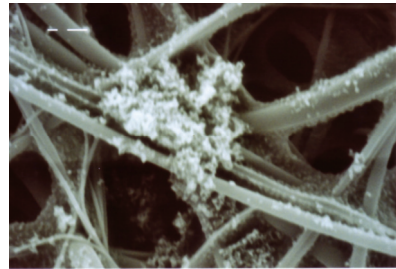
A.3.1 RME (ohne Oxidationskatalysator)



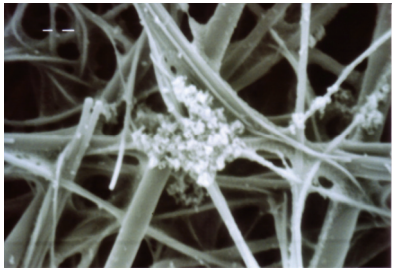
Impaktorstufe 1; BP 1 (3000)



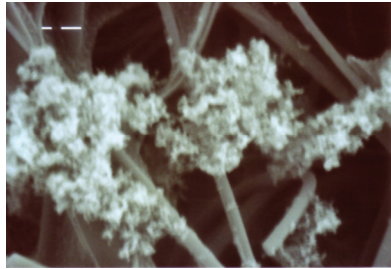
Impaktorstufe 3; BP 1 (3000)



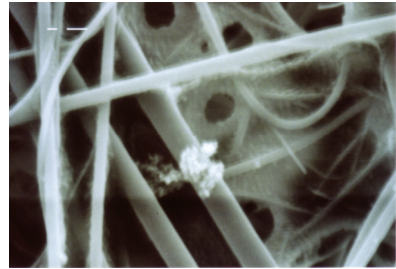
Impaktorstufe 4; BP 1 (5000)



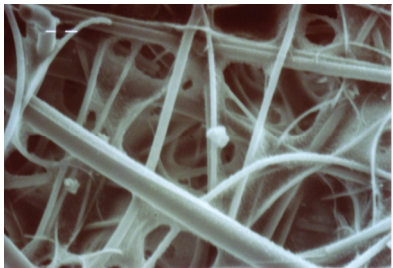
Impaktorstufe 5; BP 1 (3000)



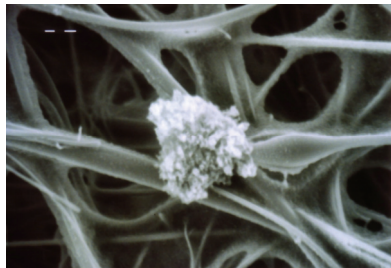
Impaktorstufe 6; BP 1 (5000)



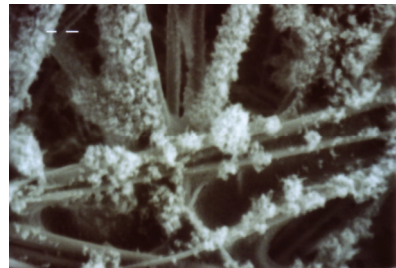
Impaktorstufe 1; BP 5 (5000)



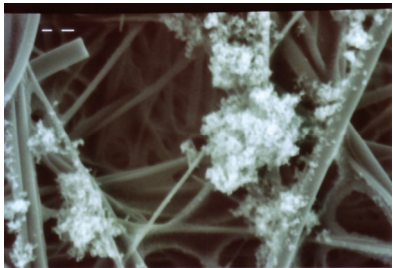
Impaktorstufe 2; BP 5 (3000)



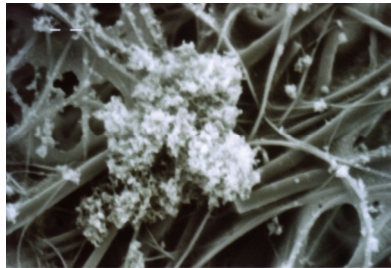
Impaktorstufe 3; BP 5 (3000)



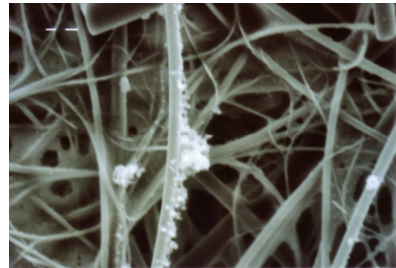
Impaktorstufe 4; BP 5 (3000)



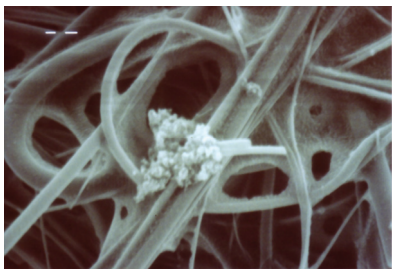
Impaktorstufe 5; BP 5 (3000)



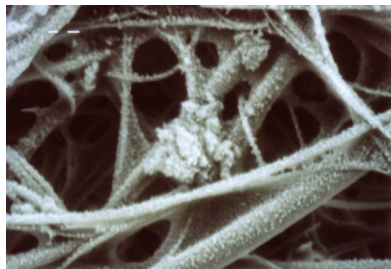
Impaktorstufe 6; BP 5 (3000)



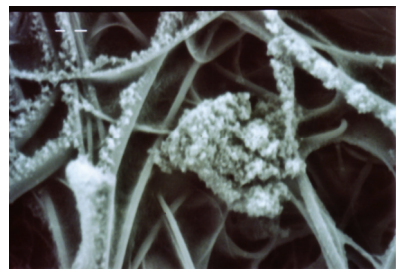
Impaktorstufe 7; BP 5 (3000)



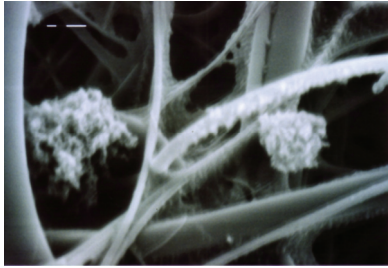
Impaktorstufe 1; BP 10 (3000)



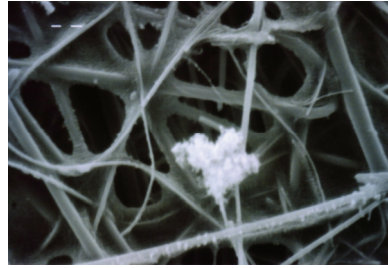
Impaktorstufe 2; BP 10 (3000)



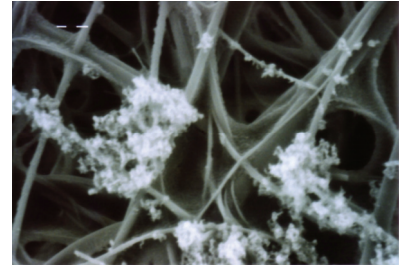
Impaktorstufe 3; BP 10 (3000)



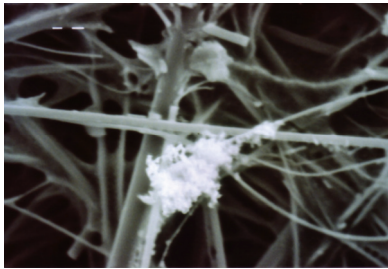
Impaktorstufe 4; BP 10 (5000)



Impaktorstufe 5; BP 10 (3000)

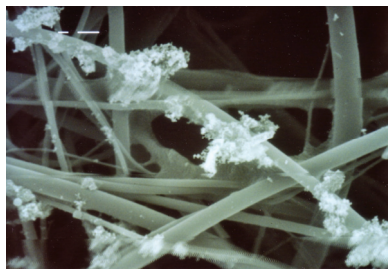


Impaktorstufe 6; BP 10 (3000)

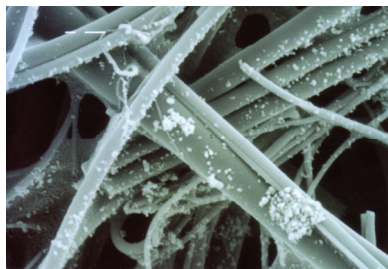


Impaktorstufe 7; BP 10 (3000)

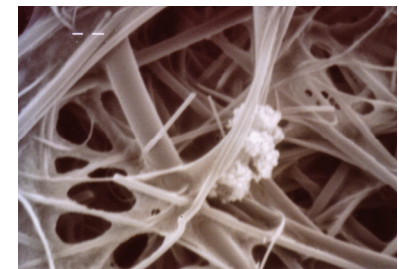
A.3.2 RME (mit Oxidationskatalysator)



Impaktorstufe 1; BP 1 (5000)



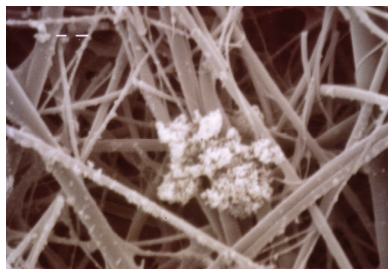
Impaktorstufe 2; BP 1 (5000)



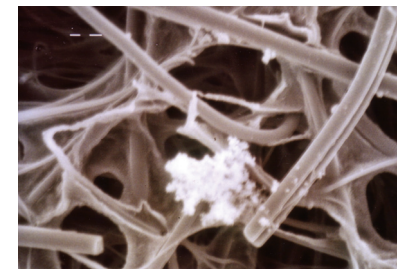
Impaktorstufe 3; BP 1 (3000)



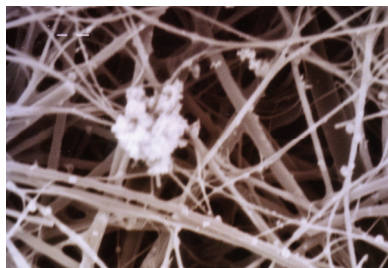
Impaktorstufe 4; BP 1 (3000)



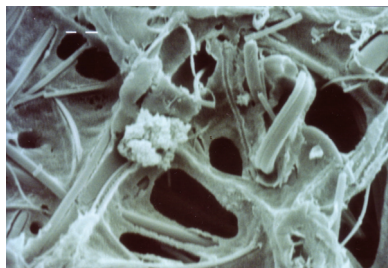
Impaktorstufe 5; BP 1 (3000)



Impaktorstufe 6; BP 1 (3000)



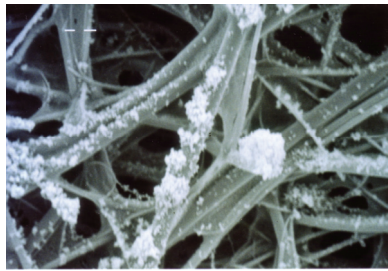
Impaktorstufe 7; BP 1 (3000)



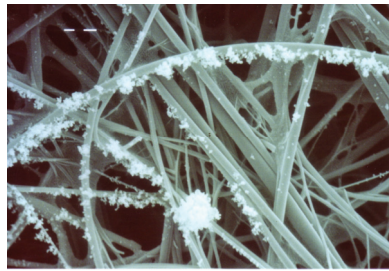
Impaktorstufe 1; BP 5 (3000)



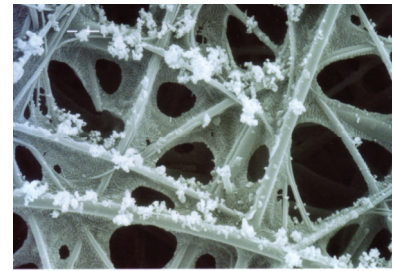
Impaktorstufe 3; BP 5 (3000)



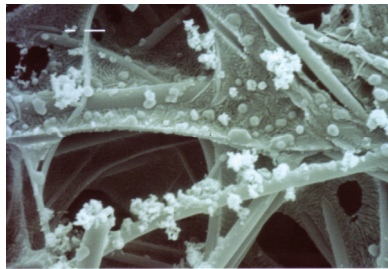
Impaktorstufe 4; BP 5 (3000)



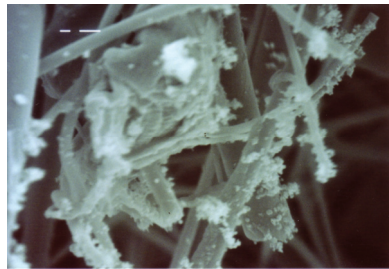
Impaktorstufe 5; BP 5 (3000)



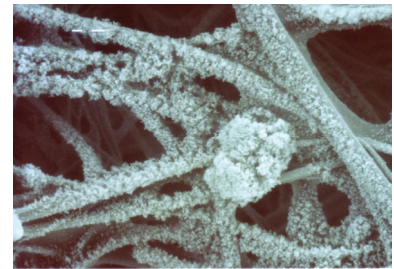
Impaktorstufe 6; BP 5 (3000)



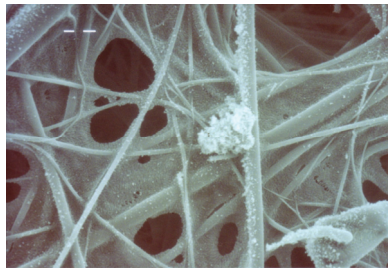
Impaktorstufe 7; BP 5 (5000)



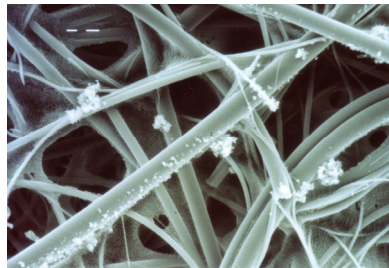
Impaktorstufe 1; BP 10 (5000)



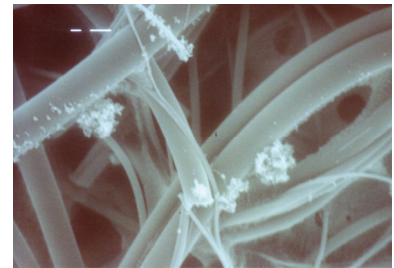
Impaktorstufe 2; BP 10 (3000)



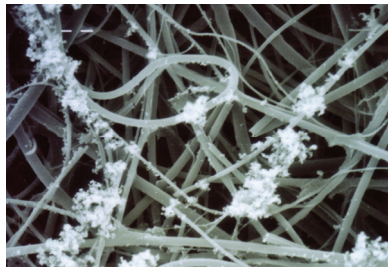
Impaktorstufe 3; BP 10 (3000)



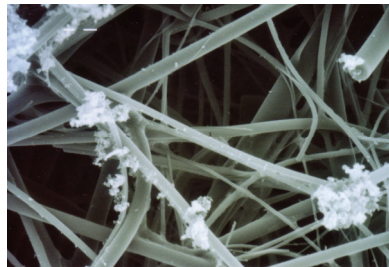
Impaktorstufe 4; BP 10 (3000)



Impaktorstufe 5; BP 10 (5000)

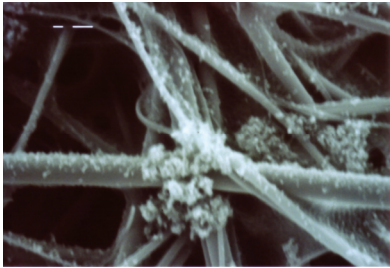


Impaktorstufe 6; BP 10 (3000)

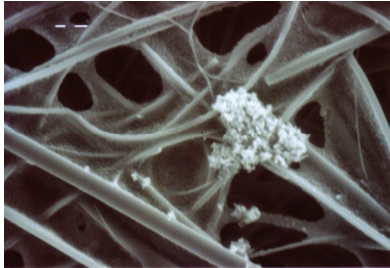


Impaktorstufe 7; BP 10 (3000)

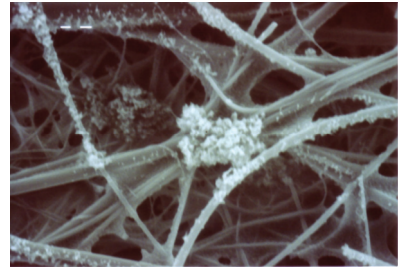
A.3.3 B5Ult (ohne Oxidationskatalysator)



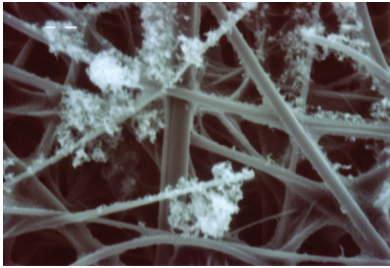
Impaktorstufe 2; BP 1 (5000)



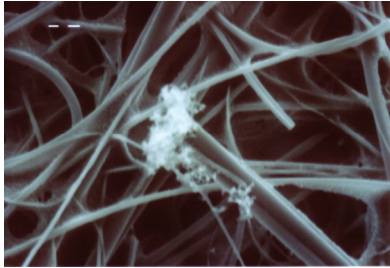
Impaktorstufe 3; BP 1 (3000)



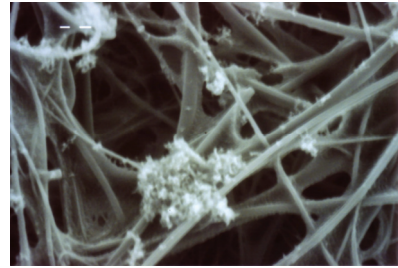
Impaktorstufe 4; BP 1 (3000)



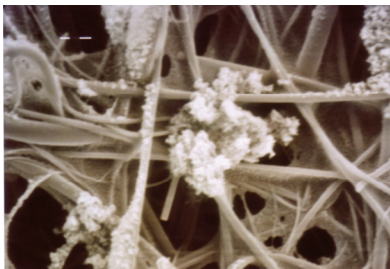
Impaktorstufe 5; BP1 (3000)



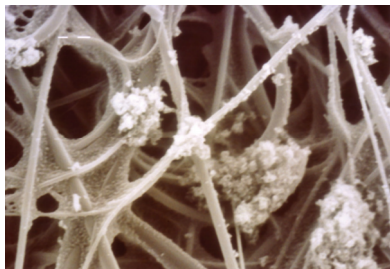
Impaktorstufe 6; BP 1 (3000)



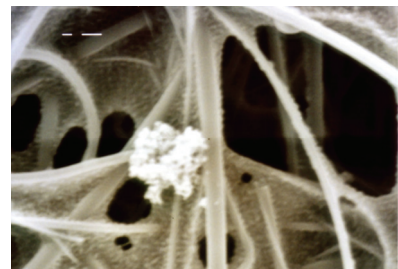
Impaktorstufe 7; BP 1 (3000)



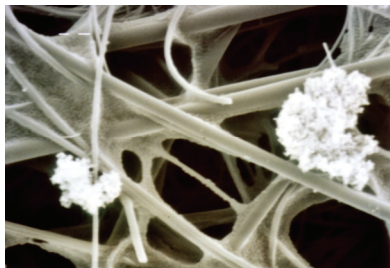
Impaktorstufe 2; BP 5 (3000)



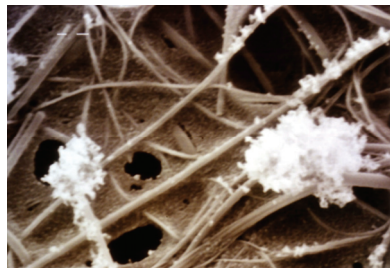
Impaktorstufe 3; BP 5 (3000)



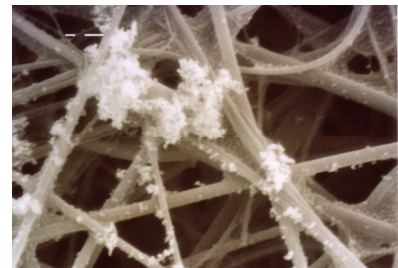
Impaktorstufe 4; BP 5 (5000)



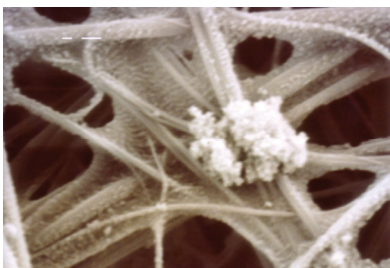
Impaktorstufe 5; BP 5 (3000)



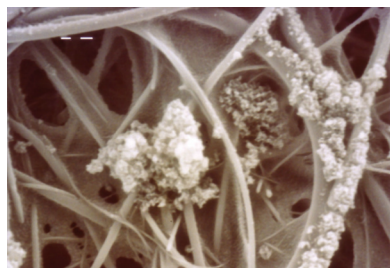
Impaktorstufe 6; BP 5 (3000)



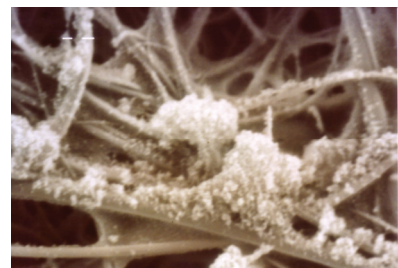
Impaktorstufe 7; BP 5 (5000)



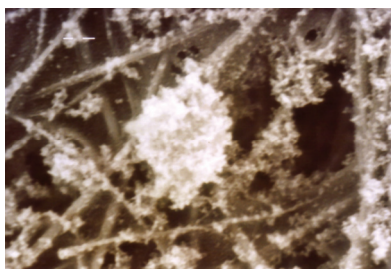
Impaktorstufe 1; BP 10 (5000)



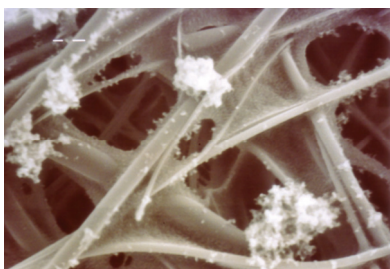
Impaktorstufe 2; BP 10 (3000)



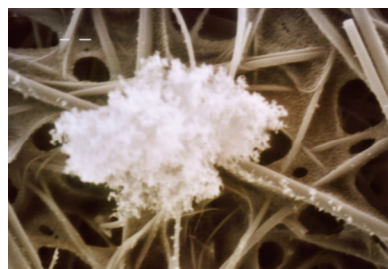
Impaktorstufe 3; BP 10 (3000)



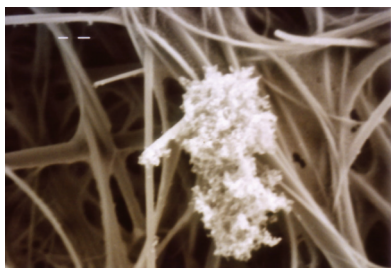
Impaktorstufe 4; BP 10 (3000)



Impaktorstufe 5; BP 10 (3000)

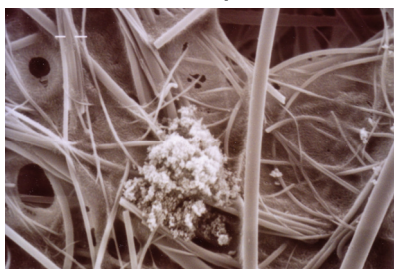


Impaktorstufe 6; BP 10 (3000)

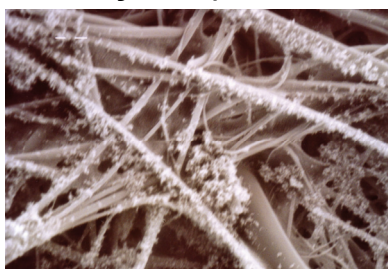


Impaktorstufe 7; BP 10 (3000)

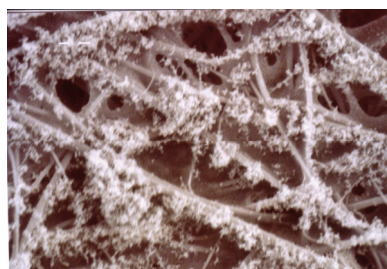
A.3.4 B5Ult (mit Oxidationskatalysator)



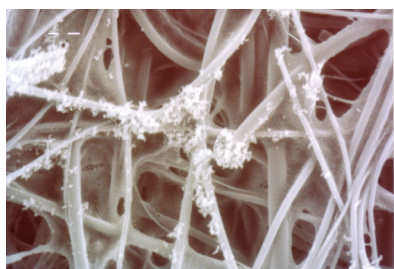
Impaktorstufe 2; BP 1 (3000)



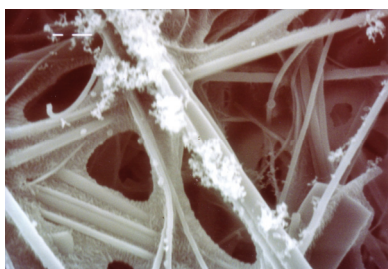
Impaktorstufe 3; BP 1 (3000)



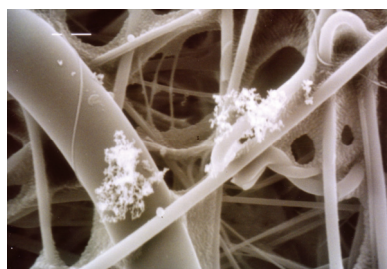
Impaktorstufe 4; BP 1 (3000)



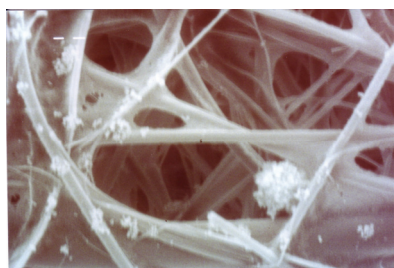
Impaktorstufe 5; BP 1 (3000)



Impaktorstufe 6; BP 1 (5000)



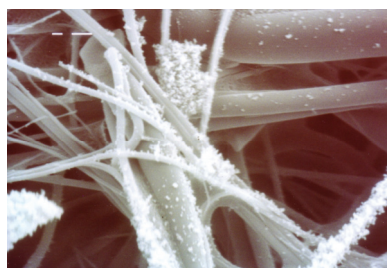
Impaktorstufe 7; BP 1 (5000)



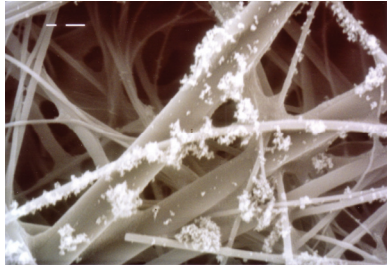
Impaktorstufe 1; BP 5 (3000)



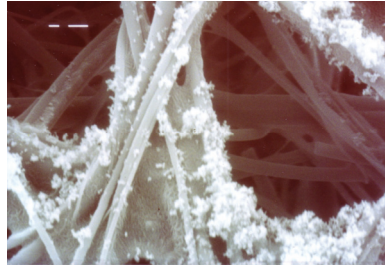
Impaktorstufe 2; BP 5 (3000)



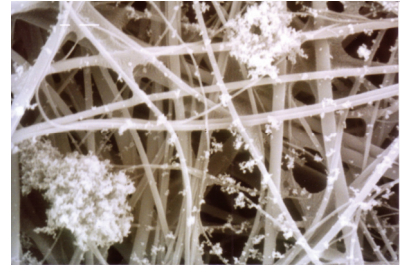
Impaktorstufe 3; BP 5 (5000)



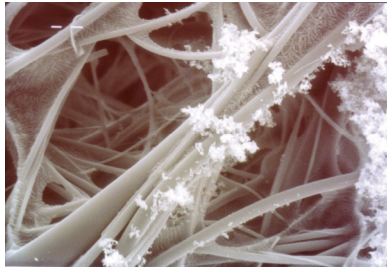
Impaktorstufe 4; BP 5 (5000)



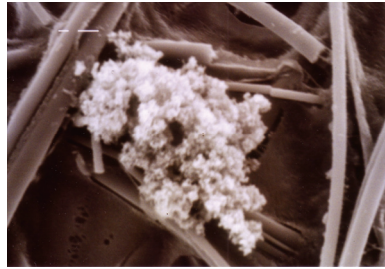
Impaktorstufe 5; BP 5 (5000)



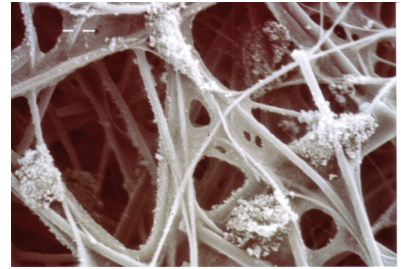
Impaktorstufe 6; BP 5 (5000)



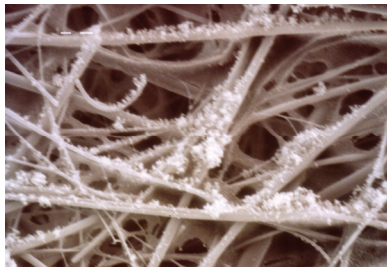
Impaktorstufe 7; BP 5 (3000)



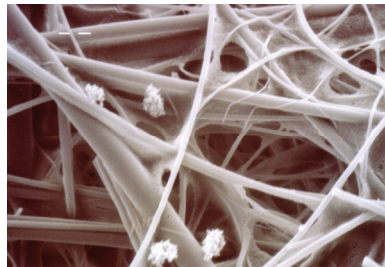
Impaktorstufe 1; BP 10 (5000)



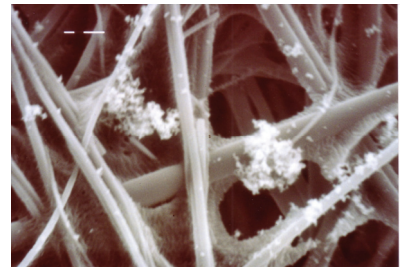
Impaktorstufe 2; BP 10 (3000)



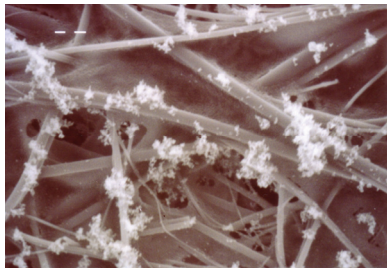
Impaktorstufe 3; BP 10 (3000)



Impaktorstufe 4; BP 10 (3000)



Impaktorstufe 5; BP 10 (5000)

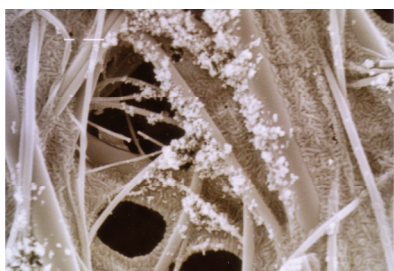


Impaktorstufe 6; BP 10 (3000)

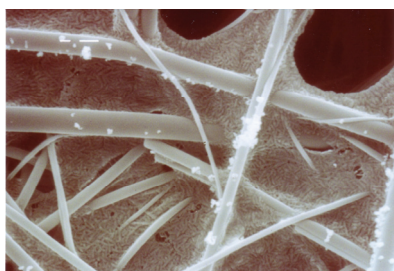


Impaktorstufe 7; BP 10 (3000)

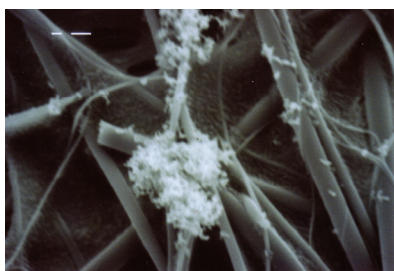
A.3.5 Ultimate (ohne Oxidationskatalysator)



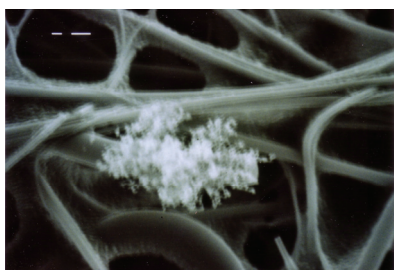
Impaktorstufe 3; BP 1 (5000)



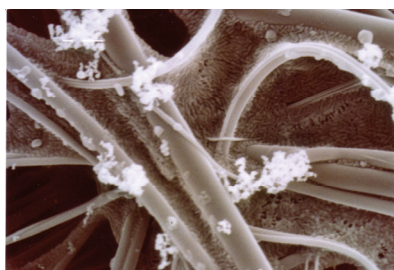
Impaktorstufe 4; BP 1 (5000)



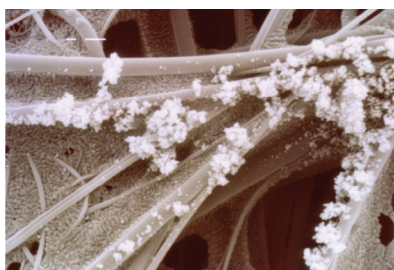
Impaktorstufe 5; BP 1 (5000)



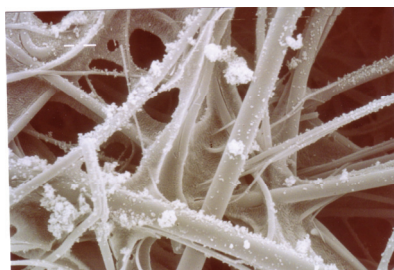
Impaktorstufe 6; BP 1 (5000)



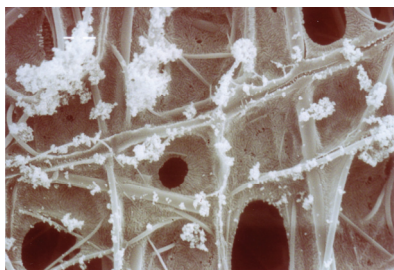
Impaktorstufe 7; BP 1 (5000)



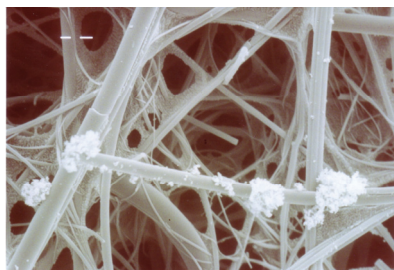
Impaktorstufe 2; BP 5 (5000)



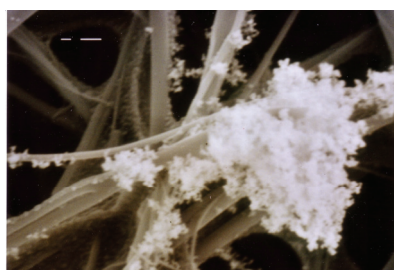
Impaktorstufe 3; BP 5 (3000)



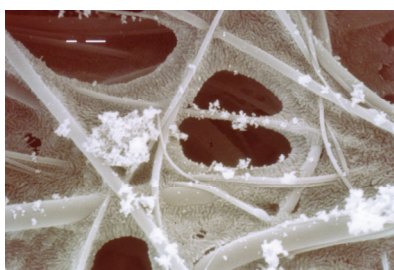
Impaktorstufe 4; BP 5 (3000)



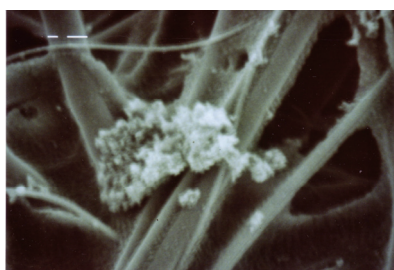
Impaktorstufe 5; BP 5 (3000)



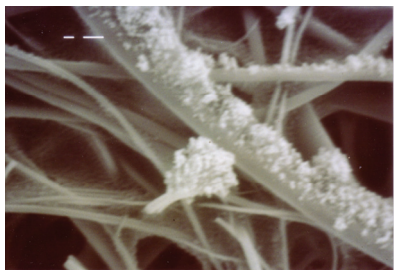
Impaktorstufe 6; BP 5 (5000)



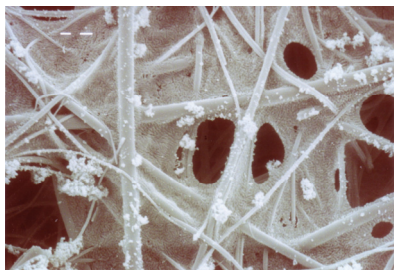
Impaktorstufe 7; BP 5 (5000)



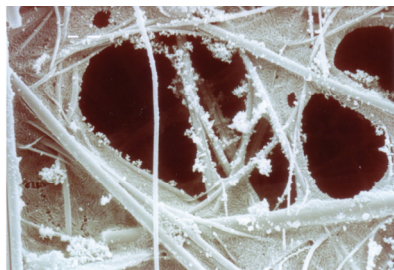
Impaktorstufe 1; BP 10 (5000)



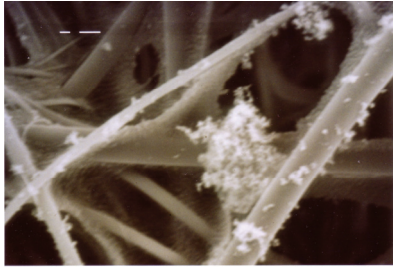
Impaktorstufe 2; BP 10 (5000)



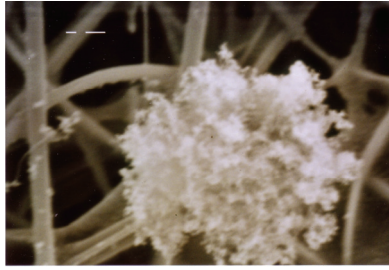
Impaktorstufe 3; BP 10 (3000)



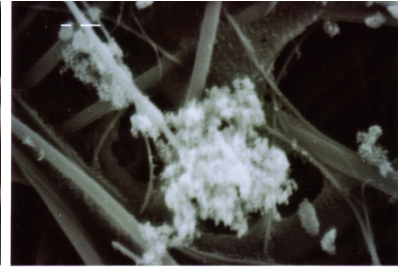
Impaktorstufe 4; BP 10 (3000)



Impaktorstufe 5; BP 10 (5000)

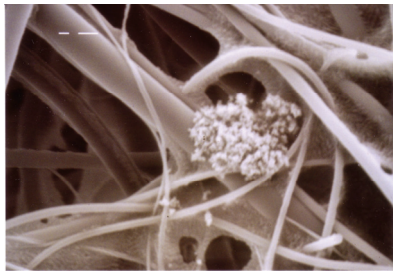


Impaktorstufe 6; BP 10 (5000)

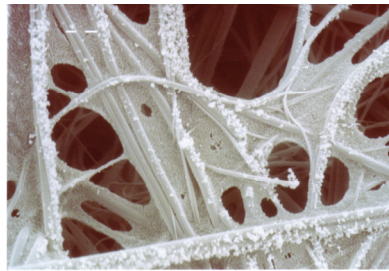


Impaktorstufe 7; BP 10 (5000)

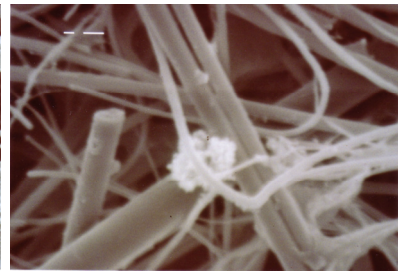
A.3.6 Ultimate (mit Oxidationskatalysator)



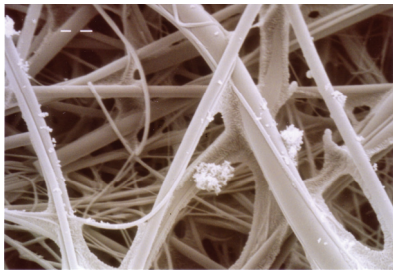
Impaktorstufe 2; BP 1 (5000)



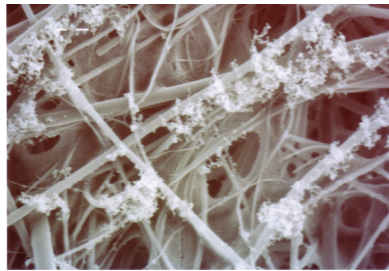
Impaktorstufe 3; BP 1 (3000)



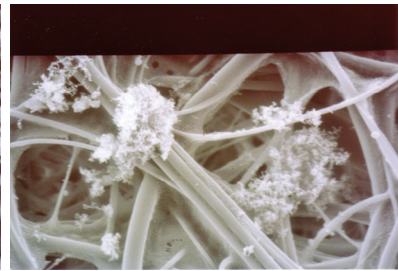
Impaktorstufe 4; BP 1 (5000)



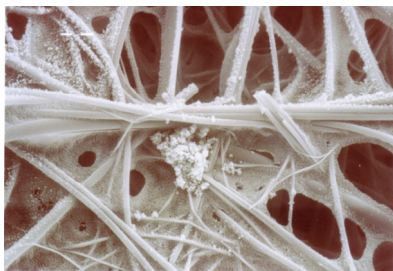
Impaktorstufe 5; BP 1 (3000)



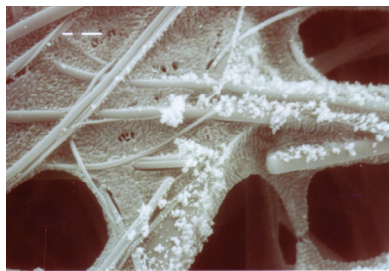
Impaktorstufe 6; BP 1 (3000)



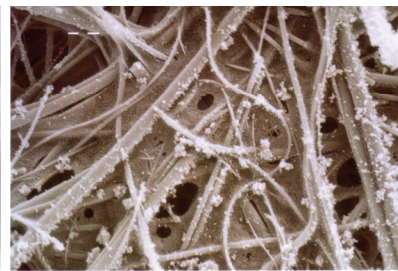
Impaktorstufe 7; BP 1 (3000)



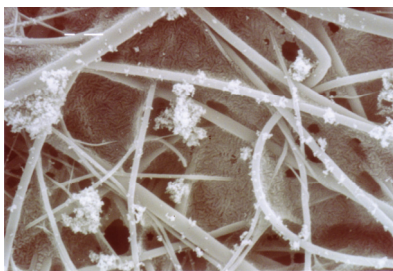
Impaktorstufe 1; BP 5 (3000)



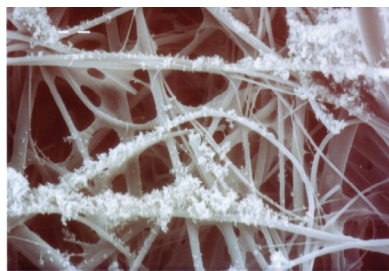
Impaktorstufe 2; BP 5 (5000)



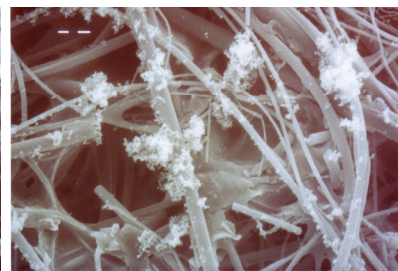
Impaktorstufe 3; BP 5 (3000)



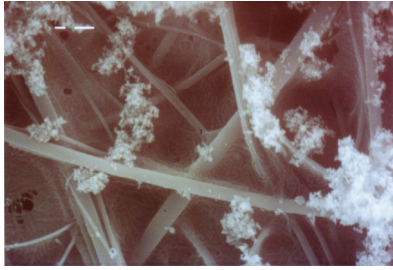
Impaktorstufe 4; BP 5 (5000)



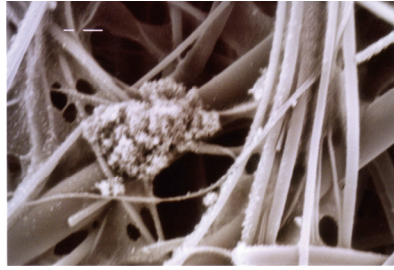
Impaktorstufe 5; BP 5 (3000)



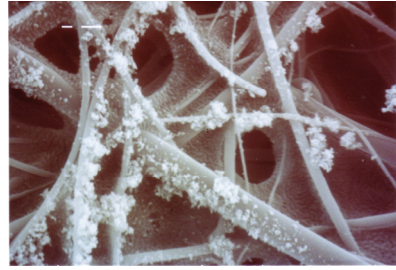
Impaktorstufe 6; BP 5 (3000)



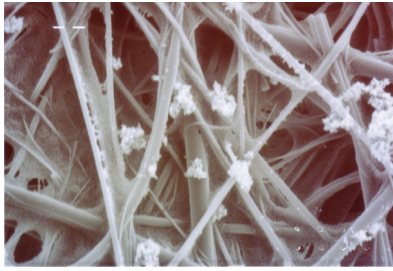
Impaktorstufe 7; BP 5 (5000)



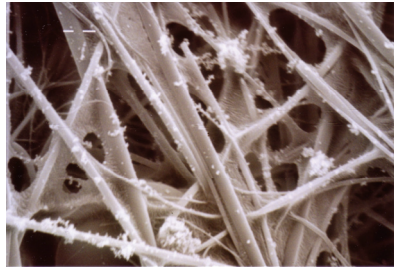
Impaktorstufe 2; BP 10 (5000)



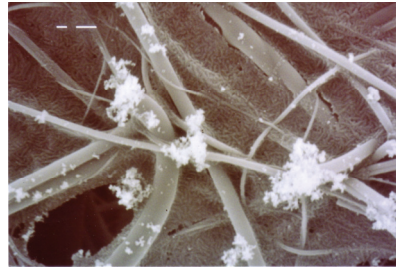
Impaktorstufe 3; BP 10 (5000)



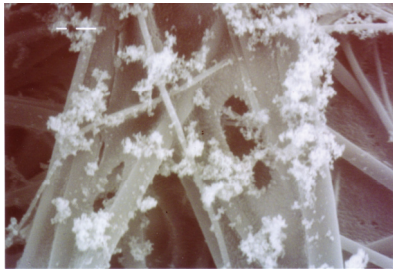
Impaktorstufe 4; BP 10 (3000)



Impaktorstufe 5; BP 10 (3000)

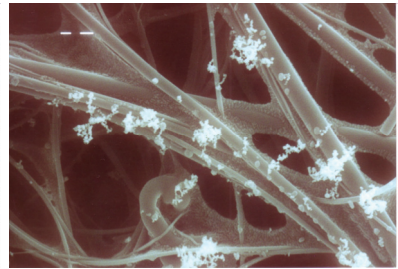
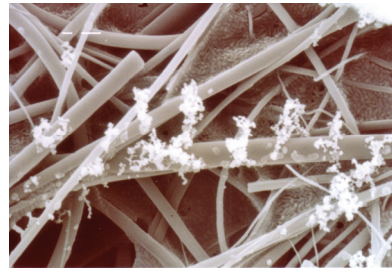
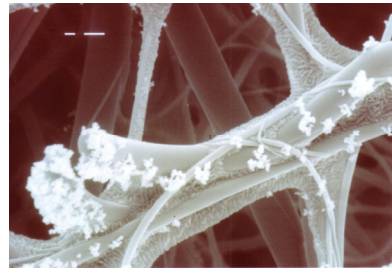


Impaktorstufe 6; BP 10 (5000)

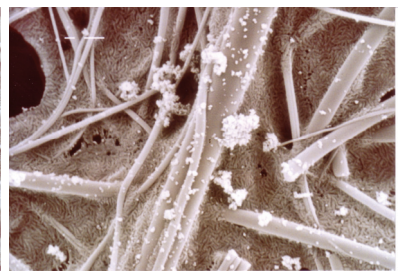
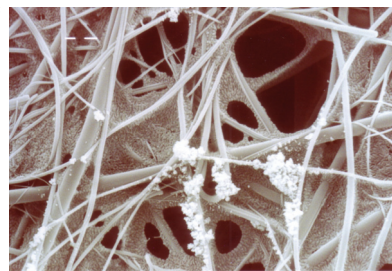
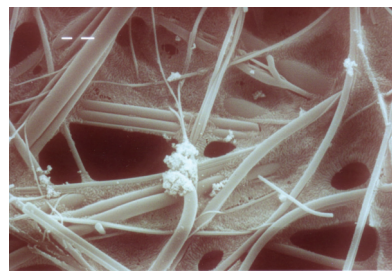


Impaktorstufe 7; BP 10 (5000)

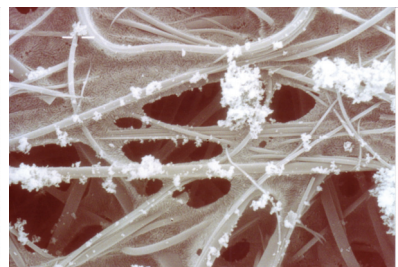
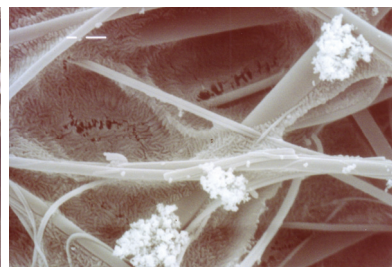
Impaktorstufe 4; BP 1 (3000)



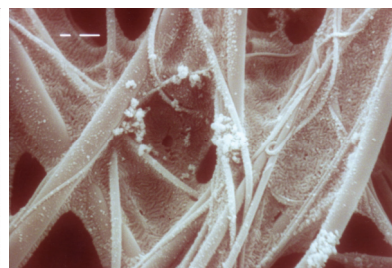
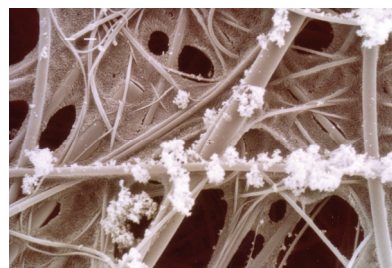
Impaktorstufe 7; BP 1 (3000)



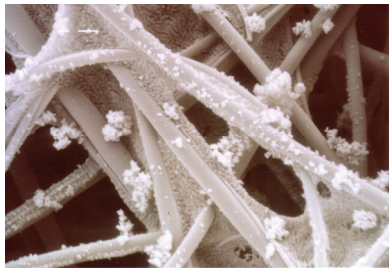
Impaktorstufe 3; BP 5 (5000)



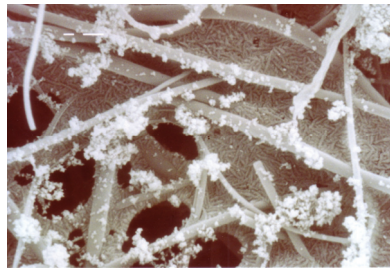
Impaktorstufe 6; BP 5 (3000)



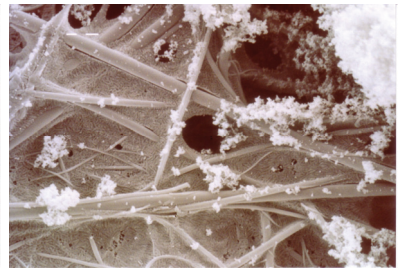
Impaktorstufe 2; BP 10 (5000)



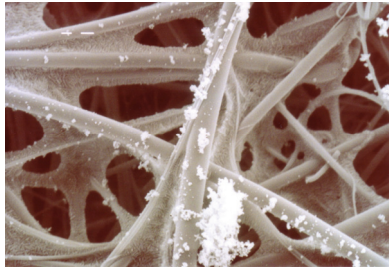
Impaktorstufe 3; BP 10 (5000)



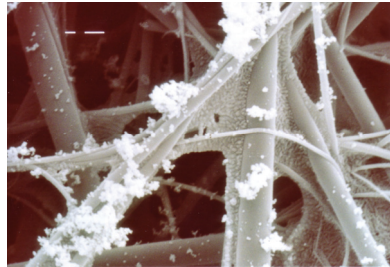
Impaktorstufe 4; BP 10 (5000)



Impaktorstufe 5; BP 10 (3000)

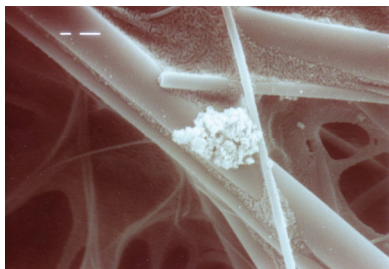


Impaktorstufe 6; BP 10 (3000)

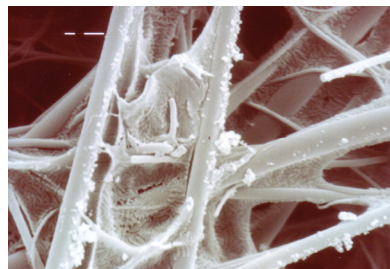


Impaktorstufe 7; BP 10 (5000)

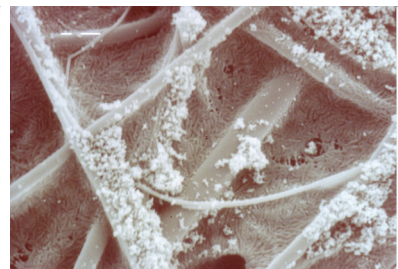
A.3.8 V-Power (mit Oxidationskatalysator)



Impaktorstufe 1; BP 1 (5000)



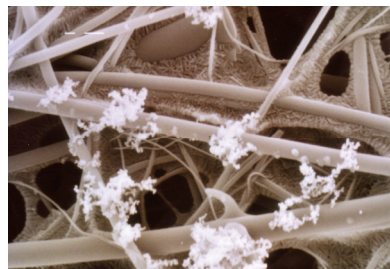
Impaktorstufe 2; BP 1 (5000)



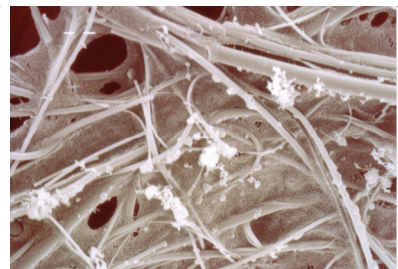
Impaktorstufe 3; BP 1 (5000)



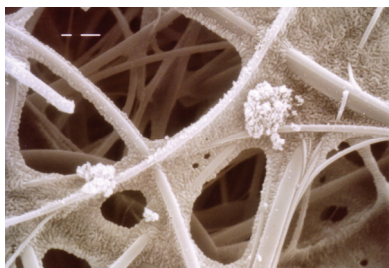
Impaktorstufe 4; BP 1 (5000)



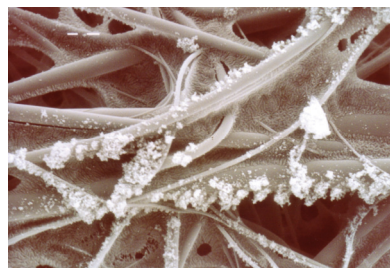
Impaktorstufe 6; BP 1 (5000)



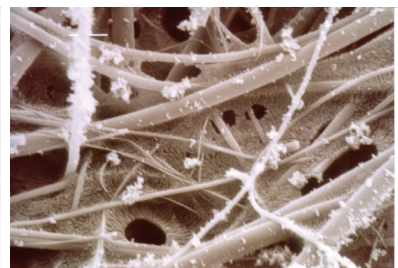
Impaktorstufe 7; BP 1 (3000)



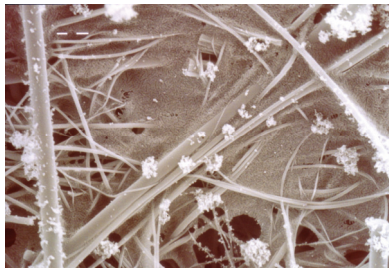
Impaktorstufe 1; BP 5 (5000)



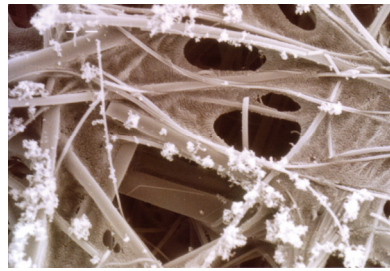
Impaktorstufe 2; BP 5 (3000)



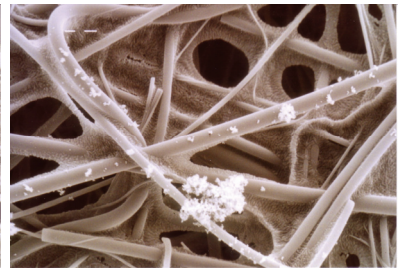
Impaktorstufe 3; BP 5 (5000)



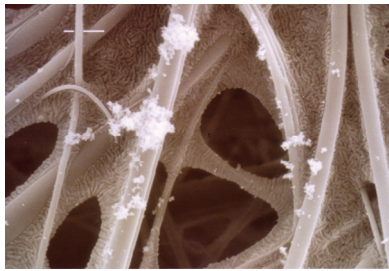
Impaktorstufe 4; BP 5 (3000)



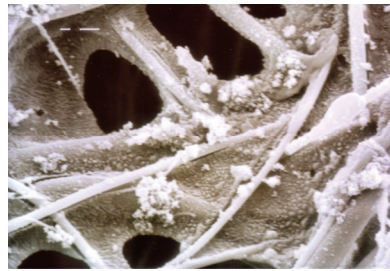
Impaktorstufe 5; BP 5 (3000)



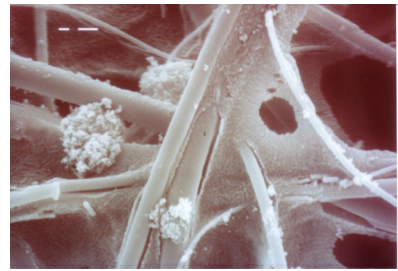
Impaktorstufe 6; BP 5 (3000)



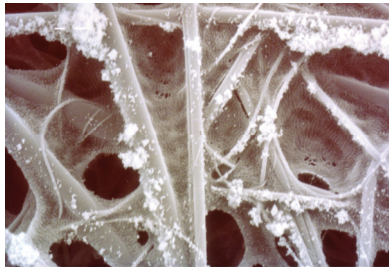
Impaktorstufe 7; BP 5 (5000)



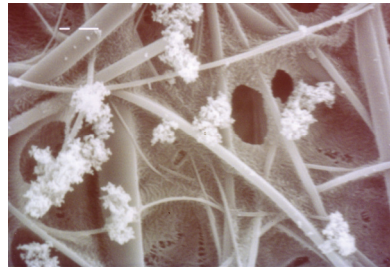
Impaktorstufe 1; BP 10 (5000)



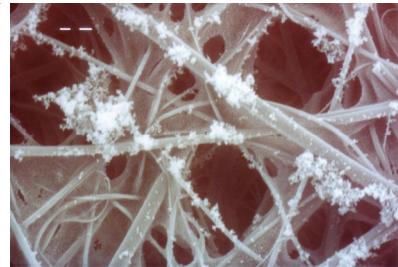
Impaktorstufe 2; BP 10 (5000)



Impaktorstufe 3; BP 10 (3000)



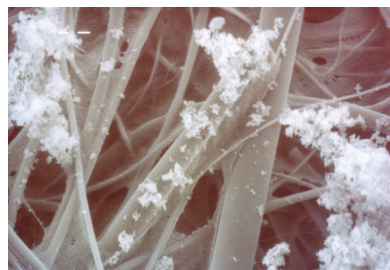
Impaktorstufe 4; BP 10 (5000)



Impaktorstufe 5; BP 10 (3000)

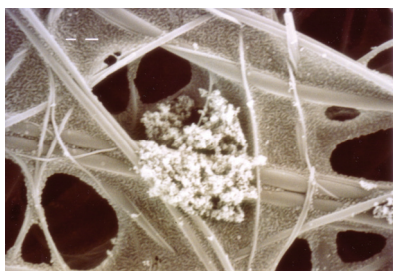


Impaktorstufe 6; BP 10 (3000)

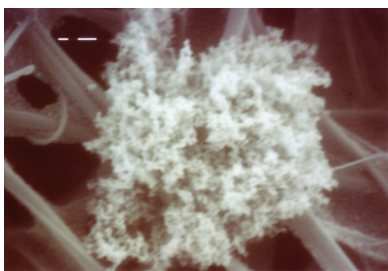


Impaktorstufe 7; BP 10 (3000)

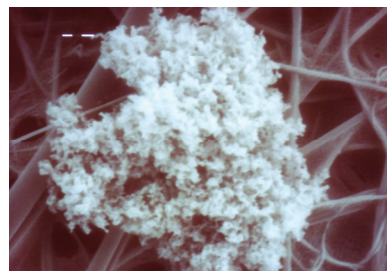
A.3.9 DK_{ref} (ohne Oxidationskatalysator)



Impaktorstufe 5 BP 1 (3000)



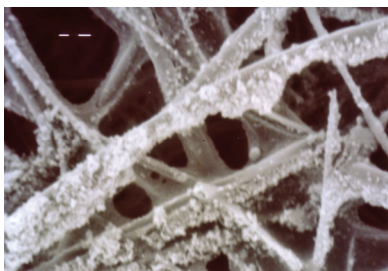
Impaktorstufe 6; BP 1 (5000)



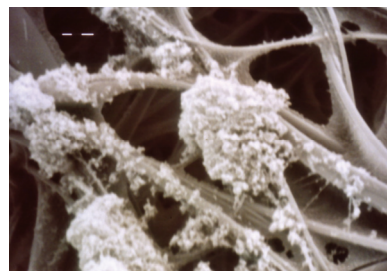
Impaktorstufe 7; BP 1 (3000)



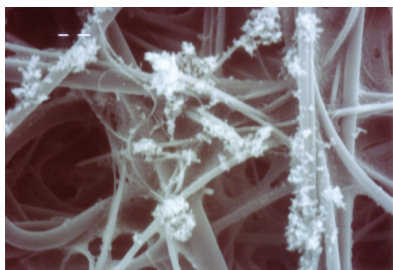
Impaktorstufe 2; BP 5 (3000)



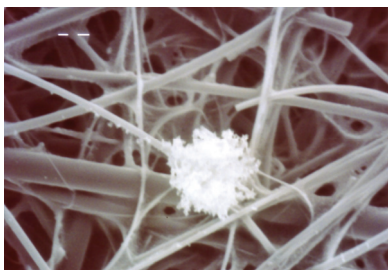
Impaktorstufe 3; BP 5 (3000)



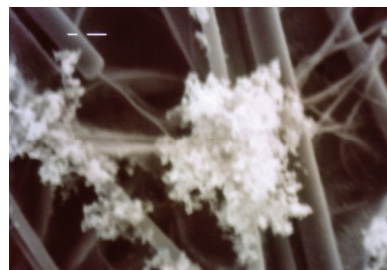
Impaktorstufe 4; BP 5 (3000)



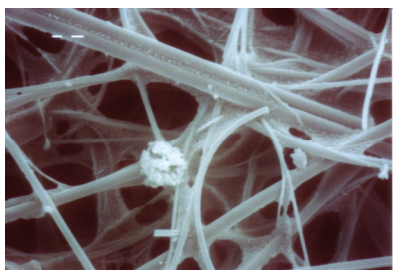
Impaktorstufe 5; BP 5 (3000)



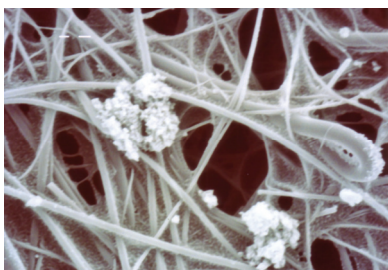
Impaktorstufe 6; BP 5 (3000)



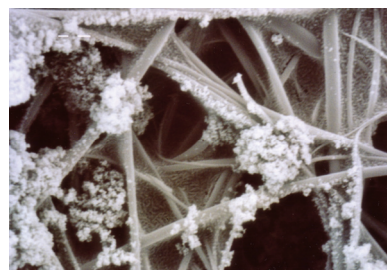
Impaktorstufe 7; BP 5 (5000)



Impaktorstufe 1; BP 10 (3000)



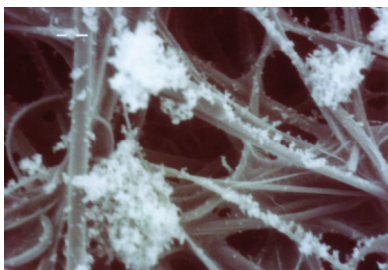
Impaktorstufe 2; BP 10 (3000)



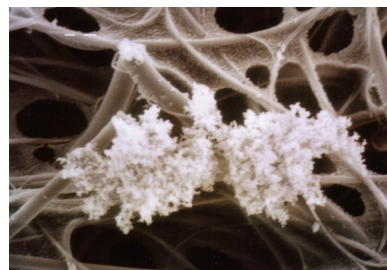
Impaktorstufe 3; BP 10 (3000)



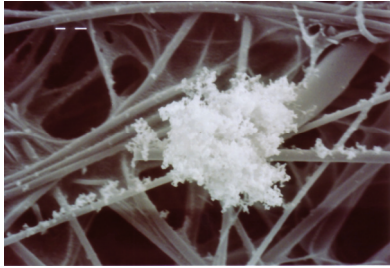
Impaktorstufe 4; BP 10 (3000)



Impaktorstufe 5; BP 10 (3000)

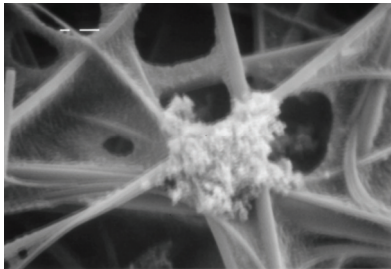


Impaktorstufe 6; BP 10 (3000)

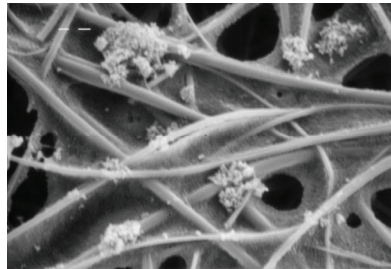


Impaktorstufe 7; BP 10 (3000)

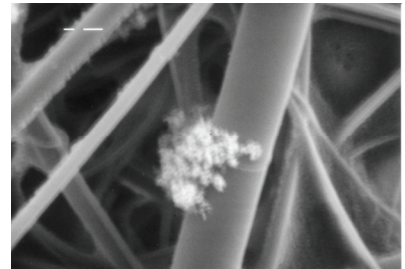
A.3.10 DK_{ref} (mit Oxidationskatalysator)



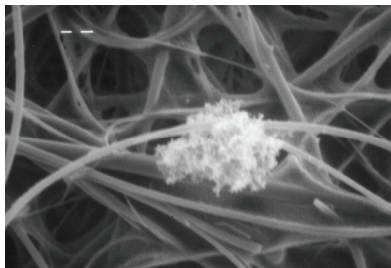
Impaktorstufe 2; BP 1 (5000)



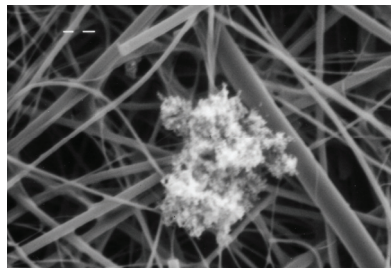
Impaktorstufe 4; BP 1 (3000)



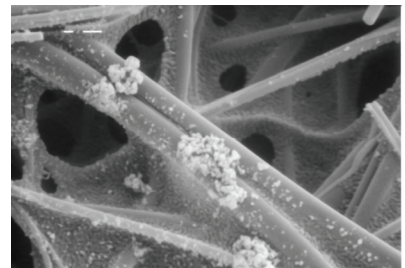
Impaktorstufe 5; BP 1 (5000)



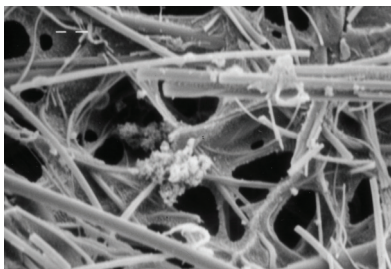
Impaktorstufe 6; BP 1 (3000)



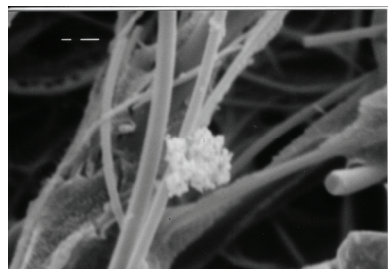
Impaktorstufe 7; BP 1 (3000)



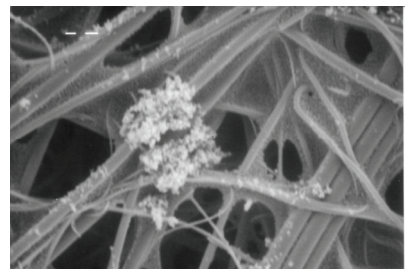
Impaktorstufe 2; BP 5 (5000)



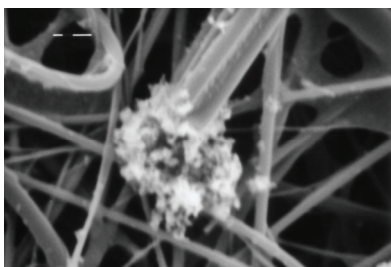
Impaktorstufe 3; BP 5 (3000)



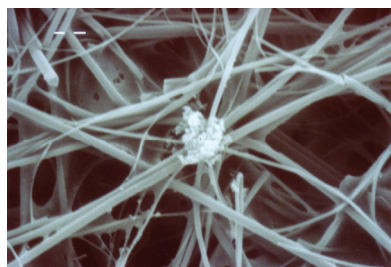
Impaktorstufe 4; BP 5 (5000)



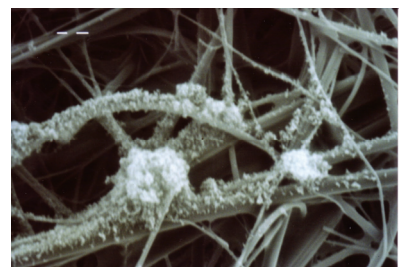
Impaktorstufe 5; BP 5 (3000)



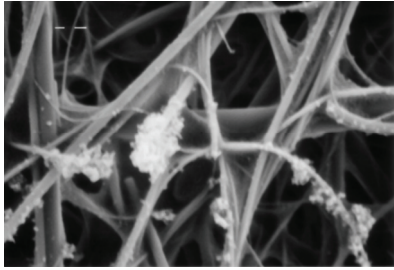
Impaktorstufe 6; BP 5 (5000)



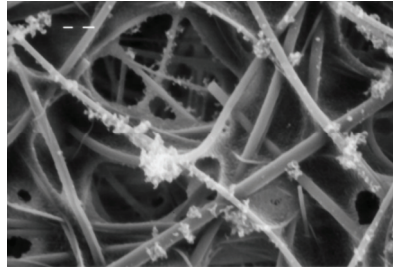
Impaktorstufe 2; BP 10 (3000)



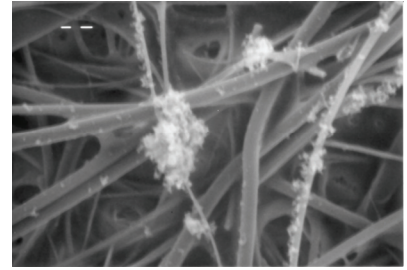
Impaktorstufe 3; BP 10 (3000)



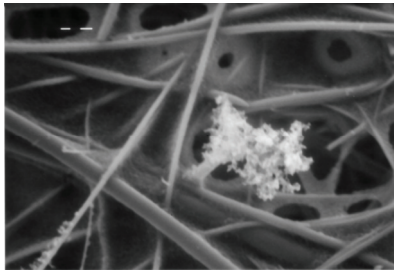
Impaktorstufe 4; BP 10 (3000)



Impaktorstufe 5; BP 10 (3000)



Impaktorstufe 6; BP 10 (3000)



Impaktorstufe 7; BP 10 (3000)